FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

ERSTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
Frankreich	— Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris Ve
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen. Seite

Koritnig, Sigmund, Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen. Mit 4 Textabbildungen 1

Sack, Werner, Eine schnelle, vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Konzentrationen, gezeigt am Beispiel des Eisens (etwa 1—10 γ Fe/ml). Mit 2 Textabbildungen 13

Klingmüller, Volker, Zur Technik der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Parnas. Mit 2 Textabbildungen 17

Thaler, H., und **W. Roos,** Über die Bestimmung des Glycerins im Wein mittels Perjodsäure 24

Fuchs, Paul, Chemische Güteprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials auf vervollkommneter Grundlage 38

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

MIT 63 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck der Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 131. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Castiglioni, Angelo, Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 113

Cruse, K., und **R. Mittag,** Die colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol. Mit 2 Textabbildungen 273

Erler, Karl, Die Anwendung von Harzaustauschern in der analytischen Chemie. II. Das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F gegen schwache organische Säuren. Mit 6 Textabbildungen 106

Erler, Karl, Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie. III. Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen 103

Fischer, Walther, Analyse von Pflanzenschutzmitteln. III. Dinitro-rhodanbenzol, Dinitro-trichlor-benzol, Trinitro-trichlor-benzol und Tetra-nitrocarbazol 192

Freytag, Hans, Zur Kenntnis und Anwendung des Nachweises von Wasserstoffperoxyd mit Bleisulfid. Mit 1 Textabbildung 77

Fuchs, Paul, Chemische Güteprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials auf vervollkommneter Grundlage 38

Gädeke, A., Schnellmethode zur Bestimmung von Natriumalginat 428

Geilmann, Wilhelm, und **Hansheinrich Isermeyer,** Die mikrochemische Flammenanalyse. Mit 1 Textabbildung 249

Gensch, Christa, und **Gerhard Jander,** Konduktometrische Untersuchungen an Amminkomplexsalzen. Mit 6 Textabbildungen 89

Klingmüller, Volker, Zur Technik der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Parnas. Mit 2 Textabbildungen 17

Koch, F. J., Kjeldahl-Aufschluß mit Zusatz von Überchlorsäure 426

Koritnig, Sigmund, Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen. Mit 4 Textabbildungen 1

Mager, Dora, Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten 270

Neu, Richard, Die Unterscheidung von Metaphosphat gegenüber Orthophosphat und Pyrophosphat 102

Njegovan, V., und **B. Morsan,** Über qualitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VII. Über die formelreine Ausscheidung des Mangan(II)-ammoniumphosphates 187

Norwitz, George, Bemerkungen zur Bestimmung des Antimons in Kupfer-Legierungen 414

Norwitz, George, Elektrolytische Abscheidung von Kupfer und Arsen aus chlorwasserstoffsauren Lösungen 410

Norwitz, George, Elektrolytische Bestimmung des Zinns 266

Norwitz, George, Eine Methode zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Wismut 412

Norwitz, George, und **Irwin Norwitz,** Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Manganbronze 268

Odekerken, Jules M., Über die Empfindlichkeit und Spezifität von Anionenreaktionen 165

Seite

Rahn, Hans-Jürgen, Über den qualitativen Nachweis von Cadmium neben Kupfer mit Hilfe von Kaliumxanthogenat 263

Rodewald, Bernhard, Die gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen. Mit 4 Textabbild. 81

Roth, Hubert, Die chemische Bestimmung des Gammexans (des γ-Isomeren des Hexachlorcyclohexans) in technischen Produkten durch Dehydrochlorierung. Mit 1 Textabbildung 347

Sack, Werner, Eine schnelle, vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Konzentrationen, gezeigt am Beispiel des Eisens (etwa 1—10 γ Fe/ml). Mit 2 Textabbildungen 13

Sack, Werner, Quantitative Bestimmung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid (Na_2S_2), Natriumoxyd und Natriumcarbonat nebeneinander 199

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung des Zirkoniums als Arsenat von Eisen, Aluminium, Thorium und Cerium 416

Sarudi (v. Stetina), I., Zum Freiberger Aufschluß 424

Schleicher, Alwin, Über Arbeit und Leistung analytischer Methoden. Mit 7 Textabbildungen 325

Schleicher, Alwin, Über den inneren Widerstand bei Neutralisationstitrationen. Mit 1 Textabbildung 245

Steinle, H., Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd. Berichtigung 207

Strohecker, R., und **Fr. Matt,** Über die Löslichkeit und Flüchtigkeit von Aluminium in wäßrigen Lösungen bzw. im Wasserdampfstrom 334

Täufel, K., und **F. Krusen,** Über die Analytik und die natürliche Verbreitung der Citronensäure. Mit 1 Textabbildung 341

Thaler, H., und **W. Roos,** Über die Bestimmung des Glycerins im Wein mittels Perjodsäure 24

Wilberg, E., Flammenphotometrische Lithium-Bestimmung. Mit 2 Textabbildungen 405

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Einfacher gasvolumetrischer Apparat (M. Emm. Pozzi-Escot). Mit 1 Textabbildung 46

Propylendiamin-Eisen(II)-sulfat-4-Hydrat (A. J. Nutten, H. Großmann und H. Schück) 117

5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin (G. F. Smith und W. W. Brandt) 117

Bereitung von N-Phenylanthranilsäure-Indikatorlösung (E. Bishop und A. B. Crawford) 118

Spektralanalyse (J. Mika, F. Macher und B. Vorsatz; H. Kaiser; P. T. Beale; R. Berta und A. Palisca; J. Eeckhout; J. A. Boyle, T. Whitehead, E. J. Bird, Th. M. Batchelor, Lloyd T. Iseri, S. D. Jacobson und G. B. Myers; P. Klinger und O. Schließmann; N. G. Isaev; D. M. Smith und G. M. Wiggins; G. M. Wiggins) 118

Infrarot-Spektroskopie (F. R. Cropper und A. Hamer; J. R. Downing, W. V. Freed, J. F. Walker und G. D. Patterson; R. D. Miller und M. B. Russell; M. Fred und R. Putscher; R. R. Hampton; J. A. Anderson und Ch. E. Zerwekh) 122

Apparat zur „Ausschüttelung im Gegenstrom" (L. C. Craig und O. Post) 126

Seite
Ein neuer Schnell-Extraktionsapparat (G. Delarouzée). Mit 1 Textabbildung 126
Literatur (W. Radmacher und W. Ebert) 208
Statistik der Analysenfehler (E. C. Wood; A. Wald und G. A. Barnard; W. I. Youden; J. Mandel; M. Vignau) 208
Urtiter-Substanz für sehr verdünnte Säuren (H. Ballczo und J. Sinabell) 209
Einfache Form der Quecksilberkathodenzelle (J. Rynasiewicz) 210
Ultramikrowaagen (I. M. Korenman und Ja. N. Fertel'mejster) 278
Einfache elektrometrische Methode der p_H-Bestimmung (S. G. Gonasvili) 278
Analyse von Flüssigkeitsgemischen (S. Siggia und J. G. Hanna) 279
Oberflächenaktive Agenzien (J. N. Ospenson) 279
Neue Mikrotechnik in der Luminescenzanalyse (V. Christensen und I. A. Abdel-Latif) 279
Photocolorimetrie mit direkter Ablesung (J. G. Reinhold) 280
Redoxgleichgewicht zwischen Pyramidon und Oxydationsmitteln (W. A. Schuler) 280
Cadmiumjodid-Stärkelösung (P. Arthur, T. E. Moore und J. Lambert) . . 281
Polarographie (J. Heyrovsky; J. H. Schulman; J. J. Lingane; R. K. Ladisch und C. E. Baker; I. M. Kolthoff und R. L. Probst; R. Favre; P. Souchay und I. Faucherre; H. Brintzinger und Mitarb.; G. Schwarzenbach und Mitarb.; W. E. Allsopp und V. R. Damerell; A. S. Landry) 281
Papierchromatographie (H. Fischer; Th. Wieland; Fr. Cramer; G. H. Osborn und A. Jewsbury; M. Lederer; J. Awapara; R. Markham und J. D. Smith) 285
Ein für viele Zwecke der Elektroanalyse dienendes Instrument (J. J. Lingane) 355
Elektroanalysen unter Kontrolle des Kathodenpotentials (J. J. Lingane) . 356
Reversion (H. Irving; E. J. Ridson und G. Andrew; H. Irving, G. Andrew und E. J. Ridson) 356
Genauigkeit photometrischer Analysen (G. H. Ayres) 358
Reversible Indikatoren für die Titrationen mit Bromat (R. Belcher; F. L. Uzel; F. L. Hahn; Z. G. Raykhinsteyn und T. V. Kocherigina) 358
Titerstellung von Säuren mit Kaliumjodat (I. M. Kolthoff; P. Oesper; J. Eggert; E. Carrière und M. Dalpla) 359
Literatur (W. H. Westphal; M. v. Stackelberg; L. Kratz; A. Palm und H. Roth; W. Böttger, J. Goubeau, G. Rienäcker und W. Schuhknecht; C. Burry; K. W. Wagner; H. Reihlen; F. L. Breusch; R. Klement; F. Hein) 415

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Empfindlicher Nachweis für Wasserstoffperoxyd (M. Kohn) 46
Bestimmung von Natrium (E. Bates und R. Belcher; W. A. R. Wilkes; A. Barreto; F. E. Sheibley) 47
Polarographische Bestimmung von Na + K, Ca, Al, Ba, Pb und Zn im Glase (V. Vandenbosch) 48
Amperometrische Titration von Kupfer, Zink- und Cadmium-Ion (J. T. Stock) 49
Elektrolytische Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Cadmium (P. N. Kovalenko) 50
Extraktion des Aluminiums als Oxin-Komplexverbindung (R. V. Mervel; P. A. Raine; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington) 50
Maßanalytische Cer(III)-Bestimmung (G. Goffart) 50
Beziehungen des Scandiumpyrophosphates zum Scandiumphytat (G. Beck; E. Starkenstein) 51

Seite

Nachweis und Bestimmung von Scandium (G. Beck; H. Fischer) 52
Bestimmung geringer Mengen von Gallium (S. Lacroix; E. B. Sandell) . . 53
Mikroreaktion auf Zinn (H. Jurány) 54
Trennung des Vanadiums von Aluminium, Beryllium und Uran (A. B. Crawford) 55
Mikronachweisverfahren für Sulfit-Ion und schweflige Säure (H. Jurány) 56
Bestimmung von Wolfram (S. J. Malov) 57
Spezifische Reaktion auf freies Chlor oder Brom (R. F. Milton). 57
Eisen(III)-Thiocyanatreaktion (T. C. J. Ovenston und C. A. Parker) . . . 57
Schnellmethode zur Bestimmung von Eisen(II)-oxyd (N. Z. Plotkin, Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova) 58
Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen mit Perchlorsäure und Fluorwasserstoffsäure (F. W. Chapman jr., G. G. Marvin und S. Y. Tyree jr.) . . 127
Entfernung der Phosphorsäure im Gange der einfachen qualitativen Analyse (J. A. Nutten und L. Sabistion) 127
Analytische Auswertung von Reaktionen mit geschmolzenem 8-Oxychinolin (F. Feigl und L. Baumfeld) 128
Phenothiazin (R. Duval) 129
Bestimmung von Lithium in Mineralien und Gesteinen (Mary H. Fletcher) 129
Vereinfachung der Berzelius-Methode zur Alkalibestimmung in Silicaten (Ph. J. Elving und Po Chuan Chao; P. J. Elving und E. R. Caley; L. Gordon und E. R. Caley) 130
Vorschrift zur Rückgewinnung des Urans (F. Clark) 131
Bestimmung sehr kleiner Silbermengen (H. Hepenstrick) 132
Reaktionen von Edelmetallen (T. Pavolini und F. Gambarin) 132
Bestimmung von Kupfer und Zink (A. E. Spakowski und H. Freisler). . . 134
Bestimmung des Berylliums in Silicatgesteinen (E. B. Sandell) 134
Quantitative Trennung des Berylliums von Aluminium (W. C. Coppins) . . 135
Aluminium-Beryllium-Trennung nach der Benzoatmethode (G. H. Osborn und A. Jewsbury) 136
Berylliumchlorid beim Ausäthern von Eisen(III)-chlorid (R. S. Young; J. E. Wells und D. P. Hunter) 136
Thermische Zersetzung von Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat (S. J. Vol'fkovic, R. E. Reinen und T. S. Rozenberg) 137
Trennung geringer Mengen Calcium von einem großen Überschuß an Magnesium (J. A. Greear und E. R. Wright; W. M. Hazel und W. K. Eglof) . . 137
Fällung von grobkrystallinem Calciumoxalat großer Reinheit (R. S. Ingols und P. E. Murray) 138
Bestimmung kleiner Mengen Cadmium (Ju. A. Cernichov und B. M. Dobkina) 138
Photometrische Bestimmung von Bor (A. Jewsbury und G. H. Osborn; K. Neelakantam und G. Rangaswami) 139
Schnelle Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in schmiedbaren Aluminiumlegierungen (A. J. Swain) 140
Spektrophotometrische Differenzmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Aluminium neben ebensolchen von Eisen (W. H. Davenport). . . . 141
Methode zur Trennung der seltenen Erden (G. Beck und A. Gasser; I. C. Marsh) 142
Leitfähigkeitstitration von Quecksilber(II)-nitrat mit Kaliumcyanid (R. Gaguin). 142
Mikroreaktion auf Thallium (H. Jurány) 143
Bestimmung von Titan und Eisen in Titanerzen (B. A. Shippy). . . . 144

Seite

Steigerung der Genauigkeit bei der Bestimmung von Ammonium nach der Formaldehyd-Methode (H. A. J. Pieters) 145
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Pflanzennährlösungen (F. W. Kunstmann) 145
Bestimmung von Hydrosulfit (Dithionit) (F. L. Hahn) 145
Quantitative Trennung der Tellurite und Tellurate (M. Haissinsky und M. Cottin) 146
Innerer Indicator für die Titration von Hypochlorit mit Arsenit (I. H. Young und R. N. Das Gupta) 146
Bestimmung kleiner Arsenmengen (D. A. Lambie; R. Milton und W. D. Duffield) 211
Potentiometrische Schnellbestimmung von Mangan (G. Maassen) . . . 211
Colorimetrische Bestimmung von Mangan (H. Marshall; Folke Nydahl) . 212
Colorimetrische Bestimmung von Mangan und Chrom (S. Lacroix und M. Labalade) 213
Photocolorimetrische Nickelbestimmung (A. J. Masurova) 214
Literatur (Fritz Feigl) 287
Sauerstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffgasen (J. S. Powell und P. C. Joy) 288
Sauerstoffbestimmungsapparat (K. Uhrig, F. M. Roberts und H. Levin; H. W. Deinum und J. W. Dam) 289
Natriumbestimmung in Aluminium (L. Bertiaux) 290
Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen (P. Urech, P. Müller und R. Sulzberger) 290
Halbmikrobestimmung von Ammoniak (P. E. Machemer und W. M. McNabb). Mit 1 Textabbildung 291
Dithiocarbamido-hydrazin als Reagens (J. Gupta und B. Chakrabartty) 359
Cupferron-Auszüge und -Fällungen einer Reihe von Elementen (N. H. Furman, W. B. Mason und J. S. Pekola) 360
Neue Anwendungen der qualitativen Reaktionen mit 8-Oxychinolin (Oxin) (F. Feigl und G. B. Heisig) 361
Anwendung von 8-Oxychinolin zur Extraktion und photometrischen Bestimmung einiger Metalle (C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington) . . 361
Löslichkeit von Eisen (II)- und Eisen (III)-cyaniden (M. Kohn) 362
Messung der Feuchtigkeit eines Gases (N. V. Zdanova, R. L. Sljusareva und P. A. Tesner) 362
Wasserbestimmung nach der Methode von Karl Fischer (Wn. Seaman, W. H. McComas und G. A. Allen; C. Wernimont und F. J. Hopkinson) 363
Bestimmung von Wasser in Chlorwasserstoff (E. C. Milberger, K. Uhrig, H. C. Becker und H. Levin) 364
Mikronachweis von Lithium (C. J. van Nieuwenburg und G. Nitenbroek) . 364
Bestimmung von Kupfer in sulfidischen Erzen (Ch. A. Goetz, H. Diehl und C. C. Hach 365
Bestimmung von Kupfer, Quecksilber und Arsen neben sehr viel Eisen (M. Jean) 365
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen (C. A. Reynolds und L. B. Rogers; L. Meites und E. L. Colichman; Ch. A. Reynolds) . 366
Gravimetrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan mit N-Benzoylphenylhydroxylamin (S. Ch. Shome; E. Bamberger) . 366
Analyse von Beryllium-Kupfer-Legierungen (E. E. Baskerville) 367
Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Magnesium und Magnesiumlegierungen (H. H. Willard, R. E. Mosher und A. J. Boyle) 368

Seite

Cadmium (E. van Dalen und G. de Vries; P. C. Gaines und R. Woodriff; A. A. Komarovskaja) 369

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Bor (G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch; A. Eckert und K. Steiner) 370

Qualitativer Nachweis von Thallium (C. W. Sill und H. E. Peterson; P. Pringsheim und H. Vogels) 370

Bestimmung von Cyanwasserstoff (G. W. Baker und S. Taubes-Steinfeld; E. J. Conway und E. O'Malley) 371

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in wäßriger Lösung (N. Hofman-Bang und W. Szybalski) 371

Alkalimetrische Bestimmungsmethode für Kieselsäure (H. N. Wilson; G. Halfter) 372

Reduktion von antimonhaltigen Zinnlösungen (H. Holness; B. S. Evans und D. G. Higgs; W. R. Schoeller und H. Holness) 373

Abscheidung von Zinn in Manganbronzen (G. Norwitz, Th. F. Boyd und F. Bachtiger) 374

Bestimmung von Nitriten mit α-Naphthylamin (C. A. Parker) 374

Volumetrische Bestimmung von Nitrat-Ion (J. J. Lingane und R. L. Pecsok) 375

Colorimetrische Nitratbestimmung (A. C. Holler und R. V. Huch) . . . 376

Verbesserung der Gutzeitschen Arsenprobe (R. Fischer und T. Langhammer) 376

Trennung des Antimonpentachlorids von Antimontrichlorid durch Extraktion mit Isopropyläther (F. C. Edwards und A. F. Voigt; F. Mylius und C. Hüttner) 377

Verbesserung der colorimetrischen Methylenblaumethode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff (J. K. Fogo und M. Popowsky) 377

Phototurbidimetrische Methode der SO_2-Bestimmung in Gegenwart von Stickoxyden (R. E. Ošerovič und G. V. Rabovskij) 378

Trennung von Wolframsäure und Arsensäure (D. A. Lambie) 379

Literatur (G. Charlot; G. Charlot und D. Bézier; P. E. Wenger und Y. Rusconi; G. H. Osborn und W. Stroß) 434

Kupfer, Silber, Gold (G. Norwitz; C. G. Rajchinštejn; F. Burriel Marti und F. Lucena Conde; J. T. Stock; I. M. Kolthoff und A. Liberti; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; S. D. Steele und L. Russel; P. W. West und M. Compere; P. Rây und R. M. Rây; M. Jean; V. I. Kuznetzov; P. E. Wenger, D. Monnier und Z. Besso; A. Woldan; Barbieri; G. Skalos; L. Bertiaux; G. Milazzo) 436

Colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Magnesiumlegierungen (C. H. Wood und H. Isherwood; A. L. Underwood und W. F. Neumann; I. Y. Toribara und A. L. Underwood; L. T. Fairhall; W. F. Neumann und B. J. Mulryan) 443

Zirkonium (Ch. A. Kumins; R. B. Hahn; R. E. Oesper und J. J. Klingenberg; H. Holness und R. W. Kear; W. R. Schoeller und H. Holness; H. Holness und W. R. Schoeller) 445

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (K. Freudenberg; K. Hellmich; W. Langenbeck) 147

1. Elementaranalyse.

Einfaches Verfahren zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen (J. Erdos; W. Zimermann) 58

Mikrobestimmung von Jod in organischer Substanz (B. K. Shahrokh und R. M. Chesbro; T. Leipert; G. J. Fashena und V. Trevarrow) . . . 59

Seite

Verfahren zur Schnellbestimmung von Bor in organischen Borverbindungen (A. K. Conrad und M. S. Vigler) 148

Tellur und Selen als Katalysatoren beim KJEHLDAHL-Aufschluß (R. B. Bradstreet; G. M. Schwab und Elly Schwab-Agallidis) 148

Mikroelementaranalyse (J. Unterzaucher; A. Bennet; M. F. Furter und G. Bußmann; J. F. Alicino, A. Crickenberger und B. Reynolds; R. B. Bradbury). Mit 1 Textabbildung 292

Elementaranalyse unter Zusatz schwerer Isotopen zur Analysensubstanz (A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum) 380

Störendes Cyanid bei der qualitativen Elementaranalyse (E. L. Bennett und C. Niemann) 381

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Titration von Thiocyanat mit Jod (R. Gauguin; E. W. Hammock, D. Beavon und E. H. Swift) 60

Bestimmung von Thioharnstoff (Z. Brada) 61

Bestimmung von Verbindungen der Äthylenreihe (R. W. Martin) . . . 61

Nachweis kleinster Mengen von α-Ketosäuren (Th. Wieland und E. Fischer) 62

Analyse von Mischungen organischer Säuren durch Extraktion (R. K. Tsai und Ying Fu) 62

Bestimmung der Carboxylgruppe in aromatischen Säuren (M. H. Hubacher) 63

Polarographische Untersuchung von Cyclo-Octatetraen (R. M. Elofson) 63

Bestimmung von glucosidischem Methoxyl (R. E. Reeves) 64

Bestimmung von m-Dinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und Tetranitromethan (K. Cruse und R. Haul; J. Pearson) 65

Makro- und Halbmikronachweis der Alkohole mit Hilfe des Vanadin-Oxin-Komplexes (F. Buscarons, J. L. Marin und J. Claver) 149

Empfindlichkeit des Nachweises und der Bestimmung von Formaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure (Schiffs Reagens) (C. L. Hoffpauir und R. T. O'Connor) 150

Fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung von Citronensäure (E. Leininger und S. Katz) 150

Reaktion von Stärke und Cellulose mit Anthron (F. J. Viles und L. Silverman) 152

Bestimmung von freiem Cholesterin und Gesamtcholesterin durch direkte Chloroformextraktion (G. R. Kingsley und R. R. Schaffert; R. Schönheimer und W. M. Sperry) 153

Barbitursäure- und Saccharinnachweis (E. Flotow) 154

Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon in Styrol (S. M. A. Whettem) 155

Volumetrische Bestimmung von Anthracen (J. Ubaldini, V. Crespi und F. Guerrieri; I. J. Posstowski und W. J. Chmelewski) 155

Titration von cis-Glykolen mit Bleiacetat (R. E. Reeves; R. Criegee und Mitarbeiter; R. C. Hockett und Mitarbeiter) 294

Bestimmung von Monothioäthylenglykol (F. N. Woodward) 294

Bestimmung von Aldehyden, Ketonen und Acetalen (J. G. Maltby und H. R. Primavesi) 295

Acetonbestimmung (V. J. Tichonowa) 296

Bestimmungsbedingungen für Acrylnitril (D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz und St. A. Harrison) 296

Bestimmung von Cyaniden (L. G. Urosovskaja und P. J. Zilina) . . . 297

Mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Fettsäuren (S. Black) 297

Seite
Bestimmung der Verseifungszahl (D. T. Englis und J. E. Reinschreiber) 298
Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsen (C. C. Paquot und R. Perron) 298
Adsorption von Zuckern an Entfärbungskohlen (A. Bevenue) 298
Colorimetrische Bestimmung von Lävulose (D. T. Englis und J. W. Miles; D. T. Englis und H. C. Becker) 299
Bestimmung von Inosit (P. Fleury und A. Recoules) 299
Colorimetrische Bestimmung von m- und p-Kresol (S. A. Savitt, A. M. Goldberg und D. F. Othmer; L. Lykken, R. S Treseder und V. Zahn) . . 300
Colorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure (R. Stöhr) 301
Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure (D. T. Englis und M. Manchester) 301
Jodometrische Bestimmung von Grignard-Verbindungen (B. Champetier und R. Kullmann; A. Job und Reich) 302
Trennung und Bestimmung von tertiären Arsinen (J. Prat) 302
Bestimmung von Acetylen und monosubstituierten Acetylenen (J. G. Hanna und S. Siggia) 381
Bestimmung von Aethylalkohol (R. Pallaud und H. Cordebad) 382
Acidimetrische Titration von Formalin (A. Casini; L. Fiore) 382
Essigsäure (M. Paget und J. Desodt; W. J. Arthur und G. W. Struthers; A. Tasman und L. Smith; Th. E. Friedmann; H. A. Pagel, P. E. Toren und F. W. McLafferty) 383
Fluorometrische Bestimmung der Äpfelsäure und von 2-Naphthol (E. Leininger und S. Katz; H. Pechman und W. Welsh; B. Dey, R. Rao und Y. Sankaranarayan) 385
Bestimmung der Diglykole in Mischungen von Aethylen- und Propylenglykolen (C. V. Francis) 386
Schnellbestimmung der Gemische von Diacetonalkohol, 2-Methyl-2,4-pentandiol und Isopropylalkohol (F. J. Frere und J. J. Busz; M. J. Barbaudy) 387
Spezifischer Nachweis und spektrophotometrische Bestimmung von Hexosen (Z. Dische, L. B. Shettles und M. Osnos; Z. Dische; S. Gurin und D. B. Hood) 387
Bestimmung der Gluconsäure (J. Courtois und A. Wickström; P. Fleury, J. Courtois und A. Wickström) 388
Bestimmung von Cholinchlorid und Cholincitrat (W. Seaman, J. J. Hugonet und W. Leibmann; F. W. Schmidt) 389
Quantitative mikroanalytische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren (K. Zeile und M. Oetzel; W. Kruckenberg) 390
Rascher Nachweis von Acrylsäurenitril (C. E. Brockway; F. C. Whitmore; J. Corse, J. T. Bryant und H. A. Shonle; D. S. Tarbell und Mitarbeiter) 392
Untersuchungen von Mischungen der Xylol-Isomeren (R. T. Vaughn und A. E. Stearn) 393
Amperometrische Titration von Phenolen und aromatischen Aminen mit Diazoniumsalzen (R. M. Elofson und P. A. Mecherly; I. M. Kolthoff und Langer) 393
Bestimmung von N-alkylierten Pyridinen (E. Kahane und O. Sackur) . 394
Bestimmung von Inden (D. A. Skoog und H. D. du Bois; J. Thiele) . 395
Mikroazotometer (C. W. Koch, T. R. Simonson und V. H. Tashinian). Mit 1 Textabbildung 448
Bestimmung der Carbonylgruppe nach der Hydroxylamin-Methode (J. Wanka, M. Jureček und Holánek) 449
Mikromethode zur Bestimmung der Jod- und Bromzahl (W. M. Philipps und W. C. Wake). Mit 1 Textabbildung 450

Seite

Nachweis und Bestimmung der endständigen Kohlenstoffdoppelbindungen (C. E. Bricker und K. H. Roberts; G. Hoepe und W. D. Treadwell; M. J. Johnson; R. C. Reinke und E. N. Luce; B. Warshowsky und P. I. Elving; C. E. Bricker und H. R. Johnson) 451
Schnelle colorimetrische Bestimmung von β-Pyridylcarbinol (E. G. Wollish, G. P. Kuhnis und R. T. Price) 452

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Nachweis und Bestimmung des Olivenöles auf Grund des Squalengehaltes (H. Hadorn und R. Jungkunz) 66
Bestimmung geringer Mengen Mineralöl in Speiseöl (H. Hadorn und R. Jungkunz) 67
Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren (E. Helberg) 67
Bestimmung von wenig Fett neben viel Zucker (F. Th. van Voorst) . . 68
Untersuchung von Nitritpökelsalz (P. Bruger) 156
Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln durch Milben (A. J. Amos; M. E. Solomon) 156
Einfache quantitative Bestimmung alipatischer Amine im Sprit (E. Kröller) 157
Bestimmung von Fett in Milch (Ph. Schain) 157
Ätherperoxyd als mögliche Fehlerquelle bei der Milchfettbestimmung (M. M. Muers und M. A. House; A. Rieche) 157
Bestimmung von Lactose in Milchprodukten (B. D. Hites, C. W. Ackerson und G. H. Volkmer) 158
Untersuchung von Frauenmilch (W. Stoldt) 158
Mikrochemischer Nachweis von Zimtaldehyd (A. Th. Czaja) 159
Mikrobestimmung von Riboflavin durch synthetische Ionenaustauscher (M. Fujiwara und H. Shimizu) 159
Fluorometrische Bestimmung von Riboflavin (E. Kodicek und Y. L. Wang) 159
Stabilität von Vitamin A-Acetat (M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger) 160
Extraktion von Carotin aus grünen Blättern (V. H. Booth) 160
Bestimmung einiger essentieller Aminosäuren in mexikanischen Lebensmitteln (G. H. Massieu, J. Guzman, R. O. Cravioto und J. Calvo) . . 160
Quantitative photometrische Bestimmung von Diphenyl in Orangen (A. P. Stein und F. Rosselet) 161
Anwendung der Statistik bei der Berechnung der Bestandteile von Lebensmitteln (E. H. Steiner) 214
Schnelle Carotinbestimmung (H. W. Berkhout und G. H. Jongen; M. van Eekelen, Chr. Engel und A. en Bos; V. H. Booth) 215
Gleichzeitige Bestimmung von Vitamin A und β-Carotin (A. Mariani) . . 216
Bestimmung von Vitamin A in Futtermitteln (M. L. Cooley, J. B. Christiansen und R. C. Koehn) 216
Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure (M. B. Mills, Ch. M. Damron und J. H. Roe; J. H. Roe, M. B. Mills, M. B. Damron und M. J. Oesterling) 217
Bestimmung von reduziertem Eisen (J. D. Neuss und H. A. Frediani) . 217
Aluminiumbestimmung in Bier (J. W. Tullo, W. J. Stringer und G. A. F. Harrison) 217
Mikroanalytische Reinheitsprüfung in Lebensmitteln (R. C. A. Bradshaw und J. B. M. Coppock). Mit 1 Textabbildung 302

Seite

Grädigkeitsbestimmung eines Pektins in Zuckergelees (W. A. Bender) . 303
Bestimmung von Milchfett, Kokosnußöl und Palmkernöl in Maragarine (K. A. Williams; E. R. Bolton, H. D. Richmond und C. Revis) . . . 303
Bestimmungen von Fett, Eiweiß und Rohfaser (E. M. Hall, W. V. Lee, O. Ormerod und E. T. Williams) 304
Schnellbestimmung von Fett in Würsten (A. Talbot) 304
Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen (A. und D. J. Taylor) 304
Gehalt eines Backpulvers an wirksamer Kohlensäure (A. E. Parkes). Mit 1 Textabbildung 452
Mikromethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln (G. Gorbach und A. Jurinka). Mit 1 Textabbildung 453
Bestimmung des Wassergehaltes in frischer Kartoffelstärke (D. M. Batson und J. T. Hogan) 454
Konduktometrische Bestimmung von Asche in weißem Zucker (T. R. Gillett) 455
Bestimmung des gebundenen Fettes in Lebensmitteln mit Hilfe von Zephirol (F. Kiermeier und A. Patschky) 455
Bestimmung von Erdnußöl in Mischungen mit Olivenöl (J. Spiteri) . 455
Rahmindex in der Bestimmung des Verderbgrades von Trockenei (J. A. Torrent) 456
Vitamin A-Gehalt von Fischleberölen (M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger) 457
Ascorbinsäurebestimmung durch Titration (R. Strohecker und E. Sierp) 457
Bestimmung von Vitamin D (M. M. Pesez) 458
Ergosterin-Bestimmung (M. Pesez und M. Herbain; J. Brückner) . . . 458
Nicotinsäure-Bestimmung (E. M. James, F. W. Norris und F. Wokes; Ch. Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes) 458
Bestimmung von Nicotinsäure neben Nicotinsäureamid (W. Ciusa; König; H. Kringstad und T. Naeß; W. Ciusa und W. Pasquali) 460
Lycopin als spektrophotometrischer Standard (W. B. Davis). 461
Bestimmung von Sulfachinoxalin und Sulfaguanidin (St. W. Tyler, R. O. Brooke und W. S. Baker). 461
Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Speisegelatine (A. Scott-Dodd) 461
Zinn-Bestimmung mit Dithiol in Lebensmitteln (H. Cheftel, F. Custot und M. Nowak) 462

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Bestimmung der Cellulose (E. Druce und J. S. Willcox) 69
Bestimmung von Pottasche in Düngemitteln (C. H. Perrin) 69
Ermittlung des biochemischen Sauerstoffbedarfes (W. A. Moore, R. C. Kroner und C. C. Ruchhoft) 70
Schnellmethode zur Bestimmung des verbrennlichen Schwefels (M. M. Lifšic und O. A. Minenko) 70
Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels (A. T. Černyj und K. V. Podojnikova) 71
Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Calciumcyanamid (L. G. Urusovskaja und T. M. Širajeva) 71
Bestimmung der potentiellen und faktischen Harze in Absorptionsölen (G. V. Kopelevič und M. Ja. Finkel) 72
Halbmikrochemische Analyse von Hochofenschlacke (E. Ja. Šmulevic) . 161

Seite

Qualitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffreste in organischen Siliciumverbindungen und Polymeren (Siliconen) (Ch. A. Burkhard und F. J. Norton) 162

Bestimmung der Cellulose in Baumwolle und Seilereifasern (L. E. Hessler und G. V. Merola) 162

Bestimmung der Cellulose durch Säure-Bichromat-Oxydation (L. Segal, R. C. Tripp, V. W. Tripp und Carl M. Conrad; H. F. Launer; J. H. Kettering und C. M. Conrad) 163

Analytische Verfahren zur Kontrolle von Verzuckerungsprozessen (I. W. Dunning und D. E. Dallas; J. F. Saemann, E. E. Harris und A. A. Kline) 163

Über die Anwendung konduktometrischer und potentiometrischer Verfahren zur Analyse von Fett- und Harzsäuren, Seifen und deren Gemischen (S. H. Maron, I. N. Ulevitch und M. E. Elder) 164

Eine spezifische Farbreaktion für Dehydroabietinsäure und ihre Anwendung bei der Analyse technischer Harze (W. Sandermann) 164

Literatur (W. Husmann) 218

Gamma-Hexachlorcyclohexan (M. Willermain; Thorpe; L. L. Ramsey und W. J. Patterson; O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall; L. Coutier, H. André und J. Prat; Gordon; H. Luther, F. Lampe, Goubeau und B. W. Rodewald; K. B. Kauer) 218

Chlordan (Octachlor) (J. S. Ard; M. E. Alessandrini und V. Amormino) 222

Norm-Prüfungsvorschriften für Pflanzenschutzmittel (H. Zeumer) . . . 223

Atmosphärische Luft (Y. Dorta-Schaeppi und W. D. Treadwell; J. W. Cole, J. M. Salsbury und J. H. Yoe; H. H. Schrenck; Ch. H. Lindsley und J. H. Yoe; A. O. Beckmann, J. D. McCullough und R. A. Crane; J. D. McCullough, R. A. Crane und A. O. Beckman; M. G. Gurevič und Ja. M. Koc; A. S. Zitkova und S. I. Kut'in; N. M. Turkel'taub; M. W. Alexejewa; N. Ja. Chlopin und N. S. Litvinova; E. A. Peregud; R. C. Blinn und F. A. Gunther; H. M. Custance und M. Higgins; P. L. Magill, M. V. Rolston und R. W. Bremner). Mit 5 Textabbildungen 305

Wasser, Abwasser (J. R. Rossum; C. Janssen; J. Bijker; S. A. Edel'štejn und V. J. Petackij; F. A. Lyne und T. McLachlan; Ju. Ju. Lur'e und A. V. Evlanova; J. E. Houlihan; R. J. Stephenson) 313

Bestimmung von Wasser nach dem Destillationsverfahren (Earle R. Caley und L. Gorden). Mit 1 Textabbildung 316

Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi (B. B. Bauminger und F. C. J. Poulton; A. Marty). Mit 1 Textabbildung 317

Bestimmung des Gehaltes an Gipsdihydrat in technischem Halbhydrat (J. M. Keller) 319

Bestimmung des Gesamtphosphors in den Thomasschlacken (R. Cheritat und M. Vignau; F. Scheffer) 319

Schnellbestimmung von Calciumcarbid in Schlacke (A. G. Bogdačenko) . 320

Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle (C. Lesslie, L. Hagan und J. D. Guthrie; E. Knecht und G. H. Streat; R. G. Fargher und L. Higginbotham; C. M. Conrad) 320

Qualitativer und quantitativer Nachweis von Trikresylphosphat (E. Tschirch; Mitchell) 320

Quantitative Bestimmung von Thiophenol, Diphenyldisulfid und Phenylthioacetat (D. P. Harnish und D. St. Tarbell) 321

Bestimmung von anorganischen Nitraten in Sprengmitteln (J. Pearson und A. J. Howard; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama) . . . 321

Wasserbestimmung in Glykol, Glycerin und Gefrierschutzmitteln (Ch. B. Jordan und V. O. Hatch) 322

Seite

Chemische Bestimmung von DDT (B. Berck und B. N. Smalmann; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller) 322

Bestimmung von radioaktivem Phosphor in Pflanzenmaterial (C. McAuliffe) 323

Bestimmung von Pentosanen in Cellulose (P. H. Teunissen; W. Gierisch) 324

Analysenmethoden der Hoch- und Koksofengase (B. Dupuis) 396

Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in Heizgasen (J. K. Fogo und M. Popowski; Brady) 397

Chromatographische Untersuchung von Motorentreibstoffen (T. C. J. Ovenston). Mit 1 Textabbildung 398

Literatur (K. Paech) 463

Modifizierter Orsat-Apparat (H. W. Deinum und J. W. Dam; L. J. Etgecombe) 463

Butadienbestimmung in Gegenwart großer Mengen von Isobutylen (W. Roman) 464

Festlegung der Genauigkeit und der Fehlergrenzen bei der Analyse leichter Kohlenwasserstoffmischungen (C. E. Starr, jr. und T. Lane; Jeffreys) 464

Halbmikromethode zur Schwefelbestimmung in Gußeisenproben (A. T. Černyj und K. V. Podojnikova) 465

Schwefel-Bestimmung in festen Brennstoffen (J. Hamaker; H. A. J. Pieters und C. Popelier; J. M. Hambersin) 466

Potentiometrische Analyse im Laboratorium der Stahl- und Eisenindustrie (O. Niezoldi) 467

Qualitative Analyse von Kunststoffen (R. Pallaud) 468

Schnellmethode zur Chlorbestimmung in Polyvinylchlorid (A. Tribot und R. Simon) 469

Analyse von Nylon und verwandten Polymeren (M. Clasper und J. Haslam; A. V. Brancker) 470

Mikrobestimmung von 2,3-Butandiol, Acetoin und Diacetyl (M. Hooremann) 471

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Penicillin (Dorothy J. Hiscox; K. Higuchi und W. H. Peterson; Analysts Sub-Committee of the Ministry of Health Conference on the Differential Assay of Penicillin; D. M. Smith und W. M. D. Bryant; G. B. Levy, D. Fergus und J. M. Caldas; R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley und E. M. Petersen; N. H. Coy, C. W. Sabo und B. T. Keeler; G. E. Boxer und Patricia M. Everett) 225

Streptomycin (A. Roux; W. B. Emery und A. D. Walker; E. Titus und J. Fried; D. L. Morris; E. A. Garlock und D. C. Grove; J. B. Conn und S. L. Norman) 229

Colorimetrische und fluorometrische Studien über die Borntraegersche Reaktion bei anthrachinonhaltigen Drogen (B. V. Christensen und I. A. Abdel-Latif) 401

Analysengänge zur Ermittlung der in fester Form gehandelten Sulfonamide (W. Hoffmann und G. Wilkens; Wojahn) 401

Mikrochemische Identifizierung des Amidons (R. C. Watson und M. J. Bowman) 402

Colorimetrische Bestimmungsmethode von Capsaicin in Oleoresina capsici H. North) 402

Pharmakochemischer Nachweis von Helleborus und Veratrum (H. Schindler; J. Stamm) 403

Seite

Bestimmung von Theobromin in Natriumsalicylat und Theobromin (C. W. Bell) 403

Bestimmung von Aneurin (R. Patrick und J. F. H. Wright; W. T. M. Holman; N. Hochberg, D. Melnick und B. L. Oser) 403

Bestimmung von Anthranilsäuremethylester und Indol (A. Maurel) . . 472

Thymianöl (E. E. Langenau; C. E. Sage und W. G. Dalton) 472

Methoden zur Bestimmung freier Amino-Verbindungen (C. W. Ballard; Werner; Morris) 473

Mikrochemische Reaktion zur Identifizierung von Metopon (Methyldihydromorphinon) (C. G. Farmilo und G. H. W. Lucas) 473

Reaktionen zum Nachweis von Amidon (J. A. Schuldiner) 474

Photometrische Bestimmung von Codein, Thebain und Narcotin (E. Wegner) 475

Bestimmung von d-Tubocurarin (D. Klein und S. M. Gordon) 475

Charakterisierung von Corynanthin und Corynanthein (M. Chaigneau) 476

Ergotinbestimmung (R. G. Smith) 476

Cantharidinbestimmung in den Canthariden (R. Fischer und H. Goll; R. Fischer und H. Rueß; R. Fischer und W. Iwanoff) 477

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung von Natrium und Kalium in Blutserum und Urin mit Hilfe des Flammenphotometers (A. F. Willebrands) 72

Bestimmung von Antrycid (A. Spinks) 73

Bestimmung von Eiweiß (A. Oppermann) 74

Colorimetrische Bestimmung von Thymin (G. Hunter; K. K. Koessler und M. T. Hanke; D. L. Woodhouse; H. M. Harkins und T. B. Johnson; E. Hammarsten) 74

Spektrophotometrische Bestimmung von Procain und p-Aminobenzoesäure (Kuang S. Ting, J. M. Coon und A. C. Conway) 75

Trübungstest auf Thymol (J. de la Huerga und H. Popper; N. F. Maclagan) 76

Spektrophotometrische Bestimmung von Blutsauerstoff (J. B. Hickam und R. Frayser; D. L. Drabkin und J. H. Austin) 231

Alkoholbestimmung im Blut (J. C. Melissinos und G. G. Skylakakis; L. Thivolle und G. Sonntag) 232

Mikrobestimmung von Mannit im Blut und Harn (N. Argant) 233

Bestimmung von p-Aminosalicylsäure im Blut (H. V. Street; D. M. Tennent und M. L. Leland) 233

Quantitative Bestimmung von Barbitursäurederivaten (G. V. R. Born) . 234

Mikrobestimmung von Nichteiweiß-Stickstoff (F. Rappaport und F. Eichhorn; D. A. Fee, Dolores Cruger und H. B. Collier; Th. Leipert; F. Rappaport und F. Eichhorn) 234

Bestimmung von Vitamin C im Blut (H. F. Michaelis und H. H. Straub) 236

Fluorometrische Bestimmung von Nicotinamid (D. K. Chaudhuri und E. Kodicek; E. Kodicek; E. Kodicek und D. K. Chaudhuri) 236

Feststellung von Urobilinogen (T. M. Wilson und L. P. Davidson) . . . 237

Morphinbestimmung im Harn (H. Iglauer; W. Deckert; Schirm) 238

Nachweis narkotisch wirkender Substanzen (R. Fischer und L. Chalupa) 238

Seite

Bestimmung des Metallgehaltes von biologischem Material (M. A. M. Abul-Fadl; J. Tinsley; H. Schaefer; R. L. Shirley, E. J. Benne und E. J. Miller; J. Cholak und D. M. Hubbard; A. K. Klein und H. J. Wichmann; E. P. Laug; D. M. Hubbard; J. Fitzpatrick und K. W. Howells; F. F. Jones; C. V. Moore, W. R. Arrowsmith, J. J. Quilligan und J. T. Read; S. L. Tompsett und R. A. McAllister; J. C. Robinson) 239

Nachweis und Bestimmung von Antistin (M. Pantlitschko, H. Benger und J. Schmid) 244

Gleichzeitige Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration und der Titrationsacidität in kleinsten Mengen Schweiß (B. Karitzky, S. Raabe und G. Meisner) 478

Bestimmung von Kreatin und Kreatinin (L. C. Clark jr. und H. L. Thompson) 478

Einfache quantitative Extraktion von Lipoiden (J. I. Kolb) 479

Spektralphotometrische Analyse der Antigenantikörperreaktion (C. H. Wunderly und A. Hässig) 479

Fluorometrische Methode für die Bestimmung von Epinephrin (S. Natelson, J. K. Lugovoy und J. B. Pincus) 480

Mikrocolorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat in Plasma und Urin (J. R. Polley) 480

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen.

Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen.

Von

SIGMUND KORITNIG.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 9. Januar 1950.)

Zur Klärung verschiedener geochemischer Fragen sollte in einer größeren Anzahl von Gesteinen der Fluorgehalt analytisch festgestellt werden. Die in diesen Gesteinen zu erwartenden Gehalte liegen im wesentlichen etwa zwischen 1000—10 g F je Tonne, wobei das Hauptgewicht mehr bei den niederen Gehalten liegt. Das zu verwendende Bestimmungsverfahren mußte daher Gehalte von 0,1—0,001% F zu bestimmen erlauben. Da es für diese geringe Gehalte in Gesteinen keine brauchbaren Methoden gab — auch die WILLARD und WINTERSche[1] sonst vorzügliche Methode ergibt hier meist zu niedere Werte — war es notwendig, ein geeignetes Verfahren dafür auszuarbeiten. Im November 1947 wurden die Ergebnisse dieser 1946 begonnenen Untersuchungen in einem Vortrag im Mineralogisch-geologischen Kolloquium bereits dargelegt. Inzwischen wurde die Methode an zahlreichen weiteren Gesteinen erprobt.

Bei der Fluorbestimmung in Gesteinen hat man mit 2 grundsätzlichen Schwierigkeiten zu kämpfen: 1. das Fluor insbesondere aus der silicatischen Bindung zu lösen und ohne Verluste von den störenden Begleit-Ionen zu trennen und 2. die Bestimmung so niederer Gehalte in den von Aufschlüssen herstammenden Lösungen selbst.

Eingehende Überlegungen und Vorversuche zeigten, daß von den üblichen Bestimmungsmethoden ein colorimetrisches Verfahren am zweckmäßigsten ist. Von den colorimetrischen Methoden wurde das alte G. STEIGERsche Verfahren[2], das auf der Entfärbung der gelben Peroxytitansäure durch Fluor-Ion beruht, herangezogen. Dieses Verfahren wurde ausgewählt einerseits wegen der damals (1946) leichteren Beschaffungsmöglichkeit der Titansalze vor den organischen Präparaten wie Eriochromcyanin und Ferron und andererseits weil es sich zeigte, daß diese Reaktion noch am relativ unempfindlichsten gegen störende Einflüsse ist. Dabei spricht sie auch auf geringe Fluormengen noch gut an.

Der Weg des Analysenganges war durch diese Wahl vorgezeichnet. Das Fluor sollte danach am besten in einer schwefelsauren Lösung vorliegen, die ein Minimum an Fremd-Ionen enthält. Geringe Mengen von Kieselsäure stören nicht, Aluminium jedoch muß, im Gegensatz zu den

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **30**, 210 (1908) und G. STEIGER u. H. E. MERWIN: Amer. J. Science [4] **28**, 119 (1909); vgl. diese Z. **55**, 398 (1916).

Bemerkungen in W. F. HILLEBRAND[1], auf jeden Fall vollkommen entfernt sein, da, wie eigene Versuche zeigten, schon geringste Al-Mengen Fluor binden und der Bestimmung entziehen. Das macht sich besonders bei den ganz niederen Gehalten sehr störend bemerkbar.

A. Aufschluß und Analysengang.

Im allgemeinen werden schwer- oder unlösliche Fluoride mit konz. Schwefelsäure oder Perchlorsäure aufgeschlossen, das Fluor wird durch Abdestillieren von allen begleitenden Kationen getrennt. Die Silicate, um die es sich in den Gesteinen meist handelt, schließen damit aber nicht auf, und so wird nahezu fast ausschließlich, wie überall in der Literatur angegeben (z. B. TREADWELL[2]), mit der 5—6fachen Menge Alkalicarbonat aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird dann mit Wasser ausgelaugt, wobei das Fluor als Alkalifluorid, SiO_2 als kolloidale Kieselsäure und als Alkalisilicat und das Aluminium als Aluminat in Lösung gehen. Bekanntlich schließen auf diese Art aber gerade einige wichtige F-haltige Silicate, wie z. B. Glimmer und Turmalin, sehr schwer auf, so daß man oft gezwungen ist, den unaufgeschlossenen Rest nochmals aufzuschließen.

Viel störender aber macht sich beim Auslaugen des Carbonataufschlusses die kolloidal und flockig ausgeschiedene Kieselsäure bemerkbar, die immer einen Teil des Fluors hartnäckig zurückhält. Wahrscheinlich wird beim Alkalicarbonataufschluß das SiO_2-Gerüst der Silicate nicht restlos zerstört, und die in der Lösung befindlichen größeren SiO_2-Verbände adsorbieren das Fluor. Deswegen kann auch die Destillationsmethode bei Silicataufschlüssen nicht direkt angewendet werden.

Daß die Fluorverluste vom Lösungsgrad der Kieselsäure abhängen, konnte ich an einer Reihe von Bestimmungen feststellen. Kieselsäure als Alkalisilicat p. a. Merck oder hergestellt durch Aufschließen feinster gefällter SiO_2 mit Alkalicarbonat den Analysenlösungen zugegeben, stört praktisch gar nicht. Sobald man aber zur Herstellung der Alkalisilicatlösung feinstes *Quarz*-Pulver verwendet, treten, trotzdem dasselbe dem äußeren Augenschein nach vollkommen gelöst erscheint, sofort sehr merkliche Fluorverluste auf[3].

Die schlechte Aufschließbarkeit, sowie das Entstehen der stark störenden flockig-kolloidalen Kieselsäure, kann, wie ich feststellte, durch Aufschließen mit Ätznatron sehr gut beseitigt werden. Der NaOH-Aufschluß wird ganz vereinzelt wohl in einigen Laboratorien auch für die Fluoranalyse angewendet. In der Literatur findet man jedoch keinen

[1] Deutsche Übersetzung von WILKE-DÖRFURT: Analyse der Silicat- u. Carbonatgesteine. 2. Aufl. 1910, S. 204.

[2] Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. II, 11. Aufl., 1946, S. 403.

[3] Deswegen eignet sich nach W. FISCHER (mündl. Mitt. von B. MADER) bei der Dest.-Methode fluorfreies Glaspulver besser als Quarzpulver.

Hinweis dafür. Im Gegenteil, Fr. Specht und A. Hornig[1] fürchten, daß schon beim Carbonataufschluß durch zu starkes und langes Erhitzen Ätznatronbildung auftritt, wodurch Kryolith (Na_3AlF_3) entstehen könnte, durch den dann Fluor zurückgehalten wird. Eine solche Erscheinung konnte ich bei den direkten Ätznatronaufschlüssen nicht beobachten.

Löst man den Ätznatronaufschlußkuchen in möglichst wenig Wasser, so gehen neben dem Fluor die gesamte Kieselsäure als Alkalisilicat, das Aluminium als Aluminat, ganz geringe Mengen von Ca als Ca $(OH)_2$ und die Phosphorsäure in Lösung. Magnesium, Eisen (II) und Eisen (III) sowie Mangan, Titan und Nickel fallen quantitativ als Hydroxyde aus (G. Rienäcker[2]) und können abfiltriert werden.

Für unser colorimetrisches Verfahren genügt es nun, aus dem Filtrat vom Aufschluß die Hauptmenge der Kieselsäure und das Aluminium quantitativ nach der klassischen Methode für F-Bestimmungen in der Mineralanalyse (F. P. Treadwell[3]) mit Ammoniumcarbonat zu fällen. Bei größeren Mengen Aluminium bleibt dabei immer ein kleiner Anteil in Lösung, der aber durch Einengen noch zum Ausfallen gebracht werden kann. Näheres, vergleiche die Arbeitsanleitung unter C.

Nach der Durchführung des skizzierten Analysenganges gelingt es am Ende pro 1 g Gestein 70—80 ml F-haltige Lösung zu erhalten, in der die eigentliche Bestimmung durchgeführt wird. Ein weiteres Einengen der Lösung ist nicht möglich, da sonst das durch Neutralisation der Lösung mit Schwefelsäure entstandene Natriumsulfat ausfallen würde. Über andere Anreicherungsmöglichkeiten siehe S. 10.

B. Das colorimetrische Bestimmungsverfahren.

Da wir pro 1 g Gestein am Ende des Analysenganges einschließlich der Zugaben zur Colorimetrierung 100 ml Lösung erhalten und mit den im Anfang geschilderten F-Gehalten rechnen müssen, brauchen wir eine Methode, die es gestattet, 1—0,01 mg Fluor/100 ml zu erfassen. Gravimetrische wie maßanalytische Methoden kommen wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit der Niederschläge bzw. Reaktionsträgheit und verschiedenen anderen Gründen nur auf Erfassungsgrenzen von 1—2 mg F/100 ml. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei den colorimetrischen Verfahren, wie die Tab. 1 zeigt.

Das Richtersche Al-Eriochromcyanin-Verfahren würde davon fast an die Grenze der von uns gewünschten geringsten Konzentration herabkommen. Da ich 1946 dieses Reagens nicht beschaffen konnte, habe ich nur Vorversuche mit Yatren und Titanlösungen unternommen und letztere als vorteilhafter gefunden.

[1] Diese Z. 125, 161 (1943).
[2] Diese Z. 88, 29 (1932).
[3] Lehrb. d. analyt. Chemie, Bd. II, 11. Aufl. 1946, S. 403.

Tabelle 1.

Autor	angewandtes Reagens	Erfassungsgrenze mg/100 ml
RICHTER, F.[1]	Zirkonalizarinfarblack	2,0
STEIGER, G.[2]	Peroxytitanlösung	0,2
URECH[3]	Fe III-Ferron (Yatren)	0,1
RICHTER, F.[4]	Al-Eriochromcyanin	0,05

Das STEIGERsche Verfahren beruht darauf, daß sich in einer schwefelsauren, peroxydhaltigen Titansulfatlösung nach der Gleichung $Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 \dashrightarrow H_2\left[\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>\!Ti<\!\!\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\right]$ gelbe Peroxytitanschwefelsäure bildet. Zugegebenes Fluor reißt aus dieser Verbindung Ti heraus und bildet einen farblosen Komplex, wodurch die Gesamtfärbung geschwächt wird. Diese Farbabnahme folgt nicht dem BEERschen Gesetz, weswegen eine Eichkurve aufgenommen werden muß. Als Ursache wird von M. BENDIG und H. HIRSCHMÜLLER[5] eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes angenommen. Allgemein nimmt man an, daß sich der Komplex TiF_6'' bildet. Bei der Ausmessung des colorimetrischen Vorganges in dem für uns in Frage kommenden Konzentrationsbereich findet man durch Fluor-Zugabe eine Bindung des Titans durch dasselbe im Verhältnis von Ti : F von 1 : 1,25 bis etwa 1,70 statt 1 : 6, je nachdem weniger oder mehr Fluor zugegeben ist. Die Deutung dieses Vorganges soll an anderem Ort versucht werden.

Für unseren Fluor-Bereich zeigten sich Lösungen mit einem TiO_2-Gehalt von 2,5—5 mg/100 ml am günstigsten. Die Messungen wurden mit einem lichtelektrischen Colorimeter nach HIRSCHMÜLLER-BECHSTEIN[6] mit Hg-Lampe und 546 mμ-Filter, bei einer Schichtdicke von 5 cm gegen Standardlösungen ausgeführt. Es war damit möglich, noch Intensitätsunterschiede zu messen, für die das Auge schon zu unempfindlich war. Dadurch konnten noch Änderungen der Titankonzentration von 16—20 γ TiO_2/100 ml abgelesen werden. Dies entspricht mit dem oben gefundenen Ti/F-Verhältnis einer noch merklichen Änderung durch eine Fluormenge von 5—8 γ.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Bestimmungen zeigen, daß diese Genauigkeit in reinen NaF-Lösungen im Durchschnitt sehr schön erreicht wurde. Die untere Grenzkonzentration, bei der noch F erfaßt werden

[1] Diese Z. **124**, 161 (1942).
[2] J. Amer. Chem. Soc. **30**, 210 (1908) und G. STEIGER u. H. E. MERWIN: Amer. J. Science (4) **28**, 119 (1909); vgl. diese Z. **55**, 398 (1916).
[3] Helv. Chinica Acta **25**, 1115 (1942).
[4] Diese Z. **126**, 426 (1944).
[5] Diese Z. **120**, 391 (1940).
[6] Diese Z. **120**, 386 (1940).

konnte, liegt bei etwa 15—20 γ F/100 ml. Unterhalb Gehalten von 50 γ werden natürlich die Fehler schon sehr groß. Nach oben wird durch die Höhe der vorgelegten Ti-Konzentration eine Grenze gelegt, die bei einigen mg F liegt. Es wurde damit festgestellt, daß auch mit dem STEIGERschen mit Titan arbeitenden Verfahren eine gleiche Genauigkeit und niedere Erfassungsgrenze wie mit Al-Eriochromcyanin erreicht werden kann.

Leider lassen sich die damit erreichten Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Bestimmung in Aufschlußlösungen übertragen. Die in diesen Lösungen enthaltenen Begleit-Ionen, sowie einige andere Faktoren, beeinflussen zum Teil noch sehr stark die Farbreaktion.

Will man also die Farbänderungen allein auf die Veränderungen des Fluorgehaltes zurückführen, muß man genaueres über die qualitativen und quantitativen Eigenschaften dieser störenden Einflüsse feststellen, um sie ausschalten zu können.

Tabelle 2. *Bestimmung in reiner NaF-Lösung. 2,5 mg TiO_2/100 ml.*

vorgegeben Gamma F	gefunden Gamma F	Differenz in Gamma	Differenz in %
150	158	+ 8	+ 5
150	150	— —	— —
150	146	— 4	— 3
100	90	— 10	— 10
100	104	+ 4	+ 4
100	100	— —	— —
50	50	— —	— —
50	35	— 15	— 30
50	42	— 8	— 24
30	42	+ 12	+ 40
30	30	— —	— —
30	22	— 8	— 26
20	11	— 9	— 45
20	10	— 10	— 50
20	25	+ 5	+ 20
10	00	— 10	— 100

Als wesentliche Störfaktoren kommen in Frage: 1. die Begleit-Ionen, 2. die Wasserstoffionenkonzentration, 3. die Wartezeit und 4. der Temperaturfaktor. Über die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen über die verschiedenen Faktoren sei nun berichtet.

1. Die Begleit-Ionen: Solange man die Konzentration der begleitenden Fremd-Ionen kennt, kann ihr Einfluß durch Zugabe derselben Menge zu den Standardlösungen kompensiert werden. Bei Aufschlußlösungen von Gesteinen ist dies aber nicht ohne weiteres möglich. Jedes Gestein hat eine andere Zusammensetzung, und dadurch bedingte Schwankungen im Analysengang machen eine Berechnung derselben unmöglich.

Nach dem vorgezeichneten Analysengang enthalten die Lösungen am Ende neben dem Fluor im wesentlichen durch Neutralisation des Natriumhydroxyds mit Schwefelsäure entstandenes Natriumsulfat, dann etwas Ammoniumsulfat und geringe Mengen SiO_2.

Die Wirkung des vor allem in größeren Mengen vorhandenen Natriumsulfats zeigen die Kurven der Abb. 1 und 2. Wir sehen, daß mit steigendem Natriumsulfatgehalt die Lösungen aufhellen, und gleichzeitig die

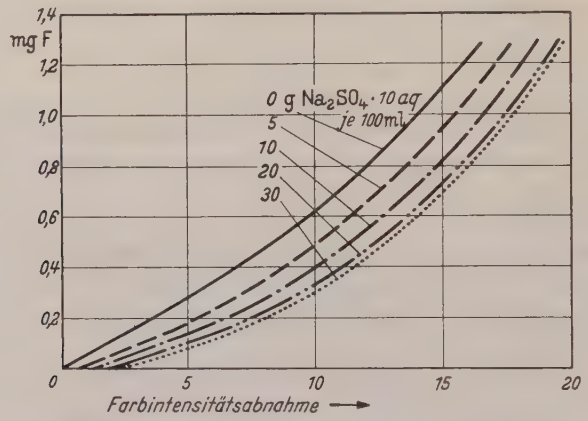


Abb. 1. Farbintensitätsänderung einer fluorhaltigen Peroxytitanschwefelsäurelösung bei verschiedenem Natriumsulfatgehalt.

relativen Änderungen bei steigender Konzentration kleiner werden. Der Fluorgehalt nimmt also scheinbar zu. Die relative Größe ist im Diagramm der Ordinate zu entnehmen, die die mg F, bezogen auf die Lösung ohne Na-Sulfat, angibt. Die Verfälschung kann dadurch rund bis 100% vom tatsächlichen Wert ausmachen. Die Abb. 2 gibt uns einen Querschnitt durch Abb. 1 bei 0,3 mg F. Sie zeigt einerseits wieder die scheinbare F-Zunahme mit steigendem Na-Sulfatgehalt, hier z. B. von 0,3 auf über 0,6 mg, andererseits läßt sich entnehmen, daß oberhalb eines Gehaltes von etwa 20 g Na-Sulfat/100 ml ein nahezu konstanter Bereich vorhanden ist.

Um diesen Natriumsulfatfehler zu beseitigen, müssen wir also dafür sorgen, daß der Natriumsulfatgehalt in der Lösung etwa 25—30 g/100 ml beträgt. Das ist durch entsprechende Ätznatroneinwaage beim Aufschluß leicht möglich, da selbst Differenzen von $\pm$ 20% der Einwaage dann praktisch nichts mehr ausmachen.

Von den übrigen noch in geringer Menge vorhandenen Fremd-Ionen Ammoniumsulfat, SiO_2, Indikator Phenolphthalein tritt, wie Versuche zeigten, praktisch keine Störung mehr auf. Auch noch eventuell vorhandene geringe Mengen $Ca^{\cdot\cdot}$ haben keinen Einfluß.

2. Die Wasserstoffionenkonzentration: Eine wichtige Rolle spielt auch die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes in den zu colorimetrierenden Endlösungen. Die Kurve der Abb. 3 gibt die Änderungen des Farbtones mit sinkendem p_H-Wert wieder[1]. Bei p_H 3 beginnt ziemlich rasch die Gelbfärbung und nimmt mit steigender Wasserstoffionenkonzentration zu, um dann bei etwa p_H 1 ein

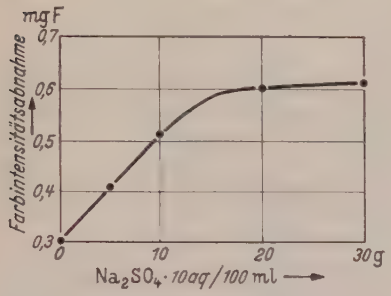


Abb. 2.

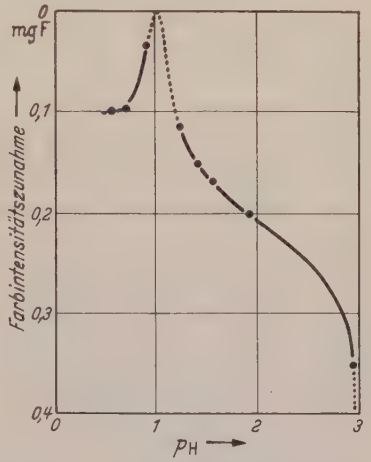


Abb. 3.

Abb 2. Farbintensitätsänderung einer 0,3 mg F/100 ml enthaltenden Peroxytitanschwefelsäurelösung mit zunehmendem Natriumsulfatgehalt.

Abb. 3. Farbintensitätsänderung einer 0,2 mg F/100 ml enthaltenden Peroxytitanschwefelsäurelösung mit steigendem p_H-Wert.

Maximum zu erreichen, von dem es dann auf einen annähernd konstanten Wert absinkt. Unterhalb p_H 1,5 beginnt Fluor schon merklich zu entweichen.

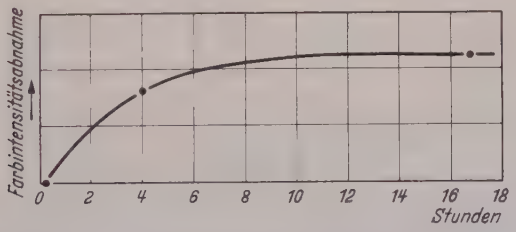


Abb. 4. Farbintensitätsänderung einer fluorhaltigen Peroxytitanschwefelsäurelösung mit zunehmender Zeit. In den ersten 5 Std entspricht 1 Std etwa einer scheinbaren Fluor-Zunahme von 25 γ, bei einem Fluor-Gehalt von 0,2 mg.

Wir sehen daraus, daß die Einhaltung eines konstanten und bestimmten p_H-Wertes unbedingt notwendig ist. Das ist leider nicht so einfach, da

[1] Wichmann, H. J., u. D. Dahle: J. Assoc. official. agricult. Chemists **16**, 612 (1933) wiesen in einer mir leider nicht zugänglichen Arbeit schon einen ganz ähnlichen Gang nach.

keine geeigneten Pufferlösungen, die nicht stören und genügend Pufferkapazität in diesem niederen Bereich haben, zu finden waren.

Am günstigsten erweist sich ein p_H-Wert um 1,8—1,9. Den gewünschten Wert kann man am besten einhalten, indem man mit einer Glaselektrode die Säurezugabe kontrolliert. Man kann aber auch mit abgemessenen Säuremengen arbeiten und in einem aliquoten Teil den p_H-Wert überprüfen.

3. Die Wartezeit: Einen weiteren farbändernden Faktor bildet die „Wartezeit", das ist die Zeit, die zwischen der Bereitung der colorimetrierfertigen Lösung und der eigentlichen Messung liegt. Den Verlauf dieser Änderung gibt die Kurve in Abb. 4 wieder. Man sieht, daß die Lösung allmählich dunkler wird — also ein scheinbarer Fluorverlust eintritt — um nach etwa 10—12 Std einen konstanten Wert zu erreichen. In den ersten 5 Std entspricht die stündliche Veränderung bei 200 γ Fluorgehalt etwa 20—25 γ F, also einem sehr merklichen Betrag. Diese Fehlerquelle kann aber durch Einhalten immer der gleichen Wartezeit leicht ausgeschaltet werden.

4. Der Temperaturfaktor: Eine Temperaturveränderung bewirkt, daß mit steigender Temperatur die Lösungen dunkler werden. Die Kurven verschieben sich dabei parallel. Also auch hier wieder ein scheinbarer Fluorverlust. Bei 1 mg F-Gehalt macht 1° Erwärmung etwa 0,01 mg F, also rund 1% Verlust aus.

Diesen Fehler kann man dadurch ausschalten, daß man Vergleichs- und Bestimmungslösung auf annähernd gleiche Temperatur bringt.

Berücksichtigt man beim Colorimetrieren die in den 4 Punkten gefundenen Ergebnisse, so gelingt es, Fluor in 100 ml bis herab zu 20 γ zu bestimmen, wobei infolge des Bestimmungsfehlers von $\pm 8\ \gamma$ im Durchschnitt der Fehler unterhalb 50 γ Gehalt bis zu 50% und mehr ansteigen kann.

Dieser geringe Fehlerbereich von $\pm 8\ \gamma$ kann nur erreicht werden, wenn die geringen Helligkeitsunterschiede, die visuell nicht mehr festgestellt werden können, lichtelektrisch gemessen werden. Bei diesen geringen Änderungen machen aber die geringsten Spuren von Trübungen, z. B. durch hineingefallenen Staub oder feinste Filterfäserchen, vor allem aber kolloidal gelöste SiO_2, schon sehr merkliche Fehler. Es ist daher notwendig, um unbedingt optisch klare Lösungen zu erhalten, diese knapp vor dem Messen durch Membranfilter zu filtrieren.

Tab. 3 zeigt nun eine Reihe von F-Bestimmungen in einer etwa einem Granit entsprechenden synthetischen Mischung (70% SiO_2, 20% Al_2O_3, 4% Fe_2O_3, 6% CaO). Die Mischung wurde mit NaOH aufgeschlossen, und beim Lösen wurden die verschiedenen F-Mengen zugegeben. Obwohl hier nun der ganze Analysengang zwischengeschaltet ist, sind die damit

Tabelle 3. *In Aufschlußlösungen einer synthetischen Gesteinsmischung*

entspricht % i. Gestein	vorgegeben mg F	gemessen mg F	Differenz in mg	Differenz in %
0,160	1,60	1,62	+ 0,02	+ 1
0,160	1,60	1,50	— 0,10	— 6
0,160	1,60	1,59	— 0,01	— 0,5
0,150	1,50	1,50	0,00	0,0
0,129	1,29	1,30	+ 0,01	+ 1
0,080	0,80	0,82	+ 0,02	+ 2,5
0,080	0,80	0,80	0,00	0,0
0,075	0,75	0,75	0,00	0,0
0,050	0,50	0,50	0,00	0,0
0,050	0,50	0,55	+ 0,05	+ 10
0,040	0,40	0,38	— 0,02	— 5
0,040	0,40	0,40	0,00	0,0
0,025	0,25	0,23	— 0,02	— 8
0,020	0,20	0,19	— 0,01	— 5
0,005	0,050	0,040	— 0,010	— 20
0,005	0,050	0,065	+ 0,015	+ 30
0,005	0,050	0,045	— 0,005	— 10
0,003	0,030	0,021	— 0,009	— 30

erreichten Werte recht befriedigend. Der durchschnittliche Fehler beträgt hier etwa $\pm 12\,\gamma$ im Gegensatz zu etwa $\pm 5\,\gamma$ in reinen Natriumfluoridlösungen.

In der folgenden Tab. 4 sind als Beispiel die Doppelbestimmungen an einer Reihe von natürlichen Gesteinen, Eruptiva wie Sedimente, nach

Tabelle 4. *Doppelbestimmungen in Gesteinen*[1].

Gestein:	% Fluor		Diff. in %
Durchschnittsmischung v. 22 Nephelinsyeniten	0,113	0,124	9
„ v. 10 böhm. Phonolithen	0,086	0,085	1
Brockengranit, Schierke, Harz	0,086	0,083	2
Basalt Bramburg	0,080	0,073	9
Durchschnittsm. v. 36 europ. pal. Tonschiefern	0,078	0,074	5
Durchschn. v. 6 Andesiten v. Ägina	0,060	0,064	6
„ v. 10 Quarziten	0,060	0,014	76
„ v. 10 mes. jap. Tonschiefern	0,057	0,045	21
„ v. 14 pal. jap. Tonschiefern	0,045	0,051	11
„ v. 11 Carbonsandsteinen	0,041	0,032	22
Gabbro, Harzburg	0,038	0,043	11
Durchschn. v. 11 Kreidesandsteinen	0,032	0,024	25
„ v. 23 Buntsandsteinen	0,027	0,036	25
„ v. 11 deutschen Gabbros	0,031	0,021	32
„ v. 17 Grauwacken	0,001	0,004	75

[1] Nähere Fundortsangaben über die in den Durchschnittsmischungen verwendeten Einzelgesteine siehe W. v. Engelhardt, Chemie d. Erde **10**, 202 (1936).

ihrem Gehalt geordnet gegeben. Nimmt man an, daß die hier zu Tage tretenden Fehler durch Addition von ++, −− und +− Differenzen entstanden sind, so ergibt sich ein durchschnittlicher Fehler von $\pm 17\,\gamma$ (ohne Analyse d. 10 Quarzite). Das ist bei der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der verschiedenen Gesteine im Hinblick auf andere bisherige Methoden ein noch gut brauchbares Ergebnis.

Die Untersuchungen haben also ergeben, daß es möglich ist, in den Gesteinen mit der geschilderten Methode das Fluor bis knapp herab zu einem Gehalt von 0,002% zu bestimmen. Dabei geben die Werte etwa unterhalb Gehalten von 0,01% nur mehr Größenordnungen an, da die Fehler bis zu drei Viertel vom tatsächlichen Wert ausmachen können. Für viele geochemische Fragen ist das aber ausreichend. Eine starke Differenz bei relativ noch hohem Gehalt weisen die Bestimmungen bei den Quarziten auf (76%). Sie ist durch die extreme Zusammensetzung dieser Gesteine, etwa 96% SiO_2, erklärlich.

Zweifellos haben eine Reihe von Gesteinen, insbesondere Sedimente, noch viel geringere Gehalte, als hier erfaßt werden können, und es fragt sich, welche Möglichkeiten gegeben sind, um auch diese geringen Gehalte in Gesteinen bestimmen zu können.

Das beste Mittel, um extrem niedere Gehalte eines Stoffes bestimmen zu können, ist seine Anreicherung. Eine Anreicherung durch einfaches Einengen unserer Endlösung scheitert an dem Ausfallen des in großer Menge vorhandenen Natriumsulfats, das durch die Neutralisation der Aufschlußlösung mit Schwefelsäure gebildet wird. Der Großteil des Natriumsulfats ließe sich zwar nach wiederholtem Umkrystallisieren entfernen, es wäre aber auf jeden Fall so zeitraubend, daß es für die Reihenbestimmungen, wie sie für den vorgesehenen Zweck notwendig sind, nicht in Frage gezogen wurde. Einige Proben ergaben, daß beim 1. Auskrystallisieren meist zwischen 20 und 50% des Fluor von den Natriumsulfatkrystallen zurückgehalten wird.

In der Literatur findet man als einziges Anreicherungsverfahren nur die Fällung als Lanthanfluorid[1] angegeben. Nach den Vorschriften sollen aber die Lösungen beim Fällen 10—100 mg F/100 ml enthalten. Das ist das 100—1000fache dessen, was mit der hier geschilderten Methode schon erfaßt werden kann. Über die Löslichkeit des LaF_3 liegen zwar keine Zahlen vor, sie dürfte aber etwa 0,5 mg/100 ml betragen. Das entspräche etwa 1,5 mg F. Nach E. KRAUSE und R. BECKER[2] soll sich das Triphenylzinnfluorid zur Fällung geringer Gehalte gut eignen. Als geringste Fällungsmenge wird 0,3 mg F/100 ml angegeben. Nicht ganz ausgeschlossen scheint es jedoch, eine Anreicherung mittels Anionenaus-

[1] MEYER, R. J., u. W. SCHULZ: Angew. Chem. **38**, 203 (1925); sowie GIAMMARINO, P.: Diese Z. **108**, 196 (1937).

[2] Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 183 (1920); vgl. diese Z. **96**, 211 (1934).

tauschern (Adsorptionsanalyse) durchzuführen. Einen einfachen Weg ergäbe sehr wahrscheinlich eine Destillationsmethode, angewendet auf den zur Trockene eingedampften, aus Natriumsulfat und Natriumfluorid bestehenden Rückstand, der nach dem unter A) geschilderten Analysengang aus der Endlösung erhalten wird. Man könnte dann leichter von größeren Substanzmengen (10 g) ausgehen.

Von apparativer Seite her wäre es noch möglich, beim Colorimetrieren die Schichtdicke zu vergrößern. Um eine Zehnerpotenz tiefer zu kommen, müßte in unserem Falle die Schichtdicke auf 50 cm bei gleichbleibendem Küvetteninhalt (100 ml) vergrößert werden. Es dürfte aber nicht sehr leicht sein, das Lichtbündel durch die schmale (14 × 14 mm) Küvette ohne Störungen hindurchzuschicken.

Tab. 5 zeigt, daß trotz der Schwierigkeiten, noch kleinere Gehalte als 0,015 mg F/100 ml zu erfassen, unser colorimetrisches Verfahren immerhin noch eine Zehnerpotenz tiefer herab kommt als die empfindlichsten qualitativen F-Nachweise.

Tabelle 5.

Reagens	Grenzkonzentration in mg F/100 ml
qualitativ:	
Zirkonalizarinfarblack Tüpfelreaktion)*	2,0
Zirkonazoarsonat (Tüpfelreaktion)	0,5
Glasätzen	1,0
Fällung als CaF_2	4,0
quantitativ:	
Yatren	0,1
Al-Eriochromcyanin	0,05
Peroxytitanschwefelsäure	0,015**

* Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. S. 292. Akad. Verl. Leipzig 1938.

** Monnier, D., R. Vaucher u. P. Wenger: Helv. Chimica Acta **31**, 929 (1948); vgl. diese Z. **129**, 419 (1949); haben in einer Arbeit die mir nur in einem kurzen Referat (Ch. Zbl. **1949**, I, 628) zugänglich war, gleich tiefe Werte, anscheinend in salzsaurer Lösung erreicht.

C. Arbeitsanleitung.

a) Aufschluß und Analysengang: 1 g fein gepulvertes Gestein wird mit 6 g NaOH p. a. (am besten eignen sich Plätzchen) im Nickeltiegel aufgeschlossen. Näheres über die Ausführung des Aufschlusses siehe z. B. O. Brunck[1]. Nach dem Aufschluß wird der erkaltete Tiegelinhalt, der zuvor durch Schwenken möglichst auf die Tiegelwandung verteilt wurde, in knapp 100 ml Wasser gelöst (2—3 Std), durch ein 7 cm Weißbandfilter filtriert und mit etwa 50 ml 3%iger NaOH-Lösung nachgewaschen.

Das Filtrat wird auf 500 ml verdünnt, mit 2 Tropfen Phenolphthalein versetzt und dann mit 4 n Schwefelsäure so weit neutralisiert, daß das Indikatorrot gerade

[1] Quantitative Analyse, S. 28. Verl. Steinkopf, Dresden 1936.

verschwindet. Dann versetzt man mit 5 g Ammoniumcarbonat und kocht kurz auf. Anschließend läßt man die Fällung 3—4 Std heiß (bei etwa 70°) stehen. Danach läßt sich im allgemeinen der Niederschlag gut filtrieren. Sind viel Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd vorhanden, filtriert man am besten unter Saugen durch einen gläsernen Büchnertrichter (10 cm Durchm.). Das 1. Mal saugt man nicht trocken, spült den noch gallertigen Niederschlag mit Ammoniumcarbonatwasser ins Becherglas zurück und digeriert in mäßiger Wärme ½ Std in etwa 200 ml Ammoniumcarbonatwasser. Vor dem 2. Filtrieren verdünnt man die Lösung noch auf etwa 400 ml. Am Schluß wird ganz trocken gesaugt und danach das Filter vorsichtig mit dem Nd. entfernt. Die im Unterteil des Trichters befindlichen Filtratreste werden dann noch mit Waschflüssigkeit durchgespült. Zweckmäßig verwendet man im Büchnertrichter ein etwas größeres Filter (Schwarzband genügt), so daß etwa ein ½ cm hoher Rand rundum hochsteht,um den ganzen Nd. leichter mit dem Filter herausnehmen zu können.

Beide Filtrate werden,vereinigt in einer Porzellankasserolle, (z. B. Rosenthal 113 4), am Sandbad auf etwa 150 ml eingeengt. Meistens noch vorhandene geringe Mengen von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd fallen dabei aus und lassen sich, durch ein möglichst kleines Filter filtriert, entfernen. Mit Ammoniumsulfatwasser wird gründlich nachgewaschen und dann das Filtrat in der gleichen Kasserolle weiter bis auf 70 ml eingeengt. Wurde zu stark eingeengt, so fallen in der warmen Lösung oder beim Abkühlen Natriumsulfatkrystalle aus. Man muß dann mit etwas Wasser verdünnen und in gelinder Wärme die Krystalle wieder lösen. Wird während des Einengens die Lösung schwach rosa, so muß man mit einigen Tropfen Säure dasselbe gerade zum Verschwinden bringen, hüte sich aber, die Lösung dabei sauer zu machen. Bei der Säurezugabe, wie auch beim Einengen, ist wegen einer eventuellen Kohlensäureentwicklung und Verspritzen achtzugeben.

Zu der so erhaltenen Lösung wird nun vor dem Colorimetrieren so viel Schwefelsäure zugefügt, daß die Hauptmenge der Kohlensäure ausgetrieben wird (Vorsicht !). Dann gibt man die abgemessene Titanlösung zu, weiter 2 ml 10%ige Wasserstoffperoxydlösung und die notwendige Schwefelsäuremenge, damit ein p_H-Wert von 1,8—1,9 erhalten wird. Am besten kontrolliert man die Säurezugabe mit einer Glaselektrode. Wenn keine Glaselektrode vorhanden ist, muß mit ausprobierten und abgemessenen Säuremengen gearbeitet werden. Man erhält dann weniger genaue Werte. Zweckmäßig kontrolliert man dann in einem aliquoten Teil oder nach der Bestimmung den p_H-Wert mit einer Chinhydronelektrode, um grobe Abweichungen festzustellen. Von einem rechnerischen Ausgleich auf Grund von „Eichzahlen" wird abgeraten. Vor der Messung wird die Lösung noch durch ein mittleres Membranfilter, am besten gleich in die Küvette, filtriert und dann nach Einhaltung der vorgesehenen Wartezeit lichtelektrisch gegen die Standardlösung gemessen.

b) Herstellung der Titanlösung: In einem Rundkolben werden 5 g käufliches Titansulfat mit etwa 25 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser 12 Std digeriert und dann auf etwa 1 Liter aufgefüllt. Die geringe Menge des am Boden abgesetzten TiO_2 wird durch Membranfilter abfiltriert.

In der nun ganz klaren Lösung wird der TiO_2-Gehalt größenordnungsmäßig colorimetrisch bestimmt. Der molare Extinktionskoiffizient ε für Titanlösungen beträgt nach M. BENDIG und H. HIRSCHMÜLLER[1] 35,3. Oder man bestimmt den Titangehalt gravimetrisch (Acetatmethode) und verdünnt dann die Lösung so, daß 10 ml je nach Fluorgehalt 2,5—5 mg TiO_2 enthalten. Eine ganz genaue Kenntnis des TiO_2-Gehaltes ist, da ohnehin eine Eichkurve aufgenommen werden muß, nicht notwendig[2].

[1] Diese Z. **120**, 391 (1940).

[2] KORENMAN, I. M.: Z. anorg. Chem. **216**, 33 (1933).

c) Eichkurve: Etwa 75 ml fast gesättigte Natriumsulfatlösung, am besten durch Neutralisation von den zu der Analyse zu verwendenden NaOH-Plätzchen hergestellt, werden in einem 100 ml-Kölbchen mit der gewünschten Fluormenge (NaF-Lsg.) versetzt, dann werden 10 ml Titanlösung (etwa 2,5—5 mg TiO_2), 2 ml 10%ige Wasserstoffperoxydlösung und 2 n Schwefelsäure bis p_H 1,9 (meist um 3—4 ml) hinzugegeben worauf man auf 100 ml auffüllt. Dann wird durch Ultrafilter filtriert und nach der gewählten Wartezeit gemessen. Die Eichkurve ist mit einer genügenden Anzahl von bestimmten Punkten zu belegen.

Die Standardlösung, gegen die gemessen wird, besteht nur aus Titanlösung, Peroxydlösung, Schwefelsäure wie oben und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nullpunkt des Standards und Nullpunkt der Eichkurve stimmen natürlich nicht überein.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten und hier zum Teil noch berücksichtigten Arbeiten über Fluorbestimmung findet sich in F. HERNLER und R. PFENINGBERGER[1]. Weiter sei von den später erschienenen Arbeiten noch erwähnt: O. HACKL[2], MADER[3] und M. KORTÜM-SEILER[4].

Herrn Prof. CORRENS danke ich für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie für die großzügige Bereitstellung der Institutsmittel, ebenso der techn. Assistentin, Frl. M. BINDER, für ihre unermüdliche Mithilfe bei der analytischen Arbeit.

Dr. S. KORITNIG, Göttingen, Lotzestr. 13.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem.

Eine schnelle, vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Konzentrationen, gezeigt am Beispiel des Eisens (ca 1—10γ Fe/ml).

Von

WERNER SACK

Mit 2 Textabbildungen.

(*Eingegangen am 28. November 1949.*)

Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Extinktion einer Eisen (III)-salzlösung mit Rhodanid im allgemeinen nicht dem LAMBERT-BEER-schen Gesetz folgt und zeitlich nicht konstant ist. Trotzdem läßt sich

[1] Mikrochemie **25**, 267 (1938).
[2] Diese Z. **116**, 92 (1939).
[3] Chemie-Arbeit i. Werk u. Labor **1944**, S. 178.
[4] Angew. Chemie A **59**, 159 (1947); vgl. diese Z. **129**, 169 (1949).

die Rhodanid-Reaktion unter gewissen Voraussetzungen[1] für quantitative Ermittlungen verwenden.

Im Laufe bestimmter Arbeiten mußten zahlreiche Bestimmungen kleinster Eisenmengen durchgeführt werden, wofür ein Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS, Modell 2, der Firma Schmidt u. Haentsch, Berlin, zur Verfügung stand. Die Konzentrationsbestimmung über die Errechnung des Extinktionskoeffizienten war zu zeitraubend und sie erschien auch unzweckmäßig. Deshalb wurde von der Berechnung abgesehen und einer der Einstellwinkel α_1 oder α_2 des Nikols zur Konzentrationsbestimmung benutzt. Bei Aufstellung der Eichkurven wurden auf der Ordinate die bekannten Konzentrationen (Eichlösung) aufgetragen und auf der Abszisse die dazugehörigen Winkelwerte in Abhängigkeit von bestimmten Wellenlängen. Die erhaltenen Kurvenzüge laufen durch den Nullpunkt des Ordinatenkreuzes. Die Wahl der Wellenlängen, die im günstigsten Absorptionsbereich liegen sollen, erfolgt aus einer einmaligen Aufnahme einer Extinktionskurve für die zu untersuchende Lösung. Die Winkelwerte ergeben sich als Differenzwinkel aus Messungen, bei denen die Absorptionsröhren einmal mit Lösungsmittel, dann mit der Lösung gefüllt sind. Aus den durch Messung erhaltenen Winkelwerten kann man aus den Eichkurven direkt die unbekannten Konzentrationen ablesen. Es brauchen z. B. lediglich vier Winkelbestimmungen durchgeführt zu werden (entsprechend der Anzahl der zugrunde gelegten Wellenlängen, die mindestens drei betragen soll), um damit aus den Eichkurven sofort die unbekannte Konzentration in vier untereinander kontrollierbaren Meßwerten zu erhalten.

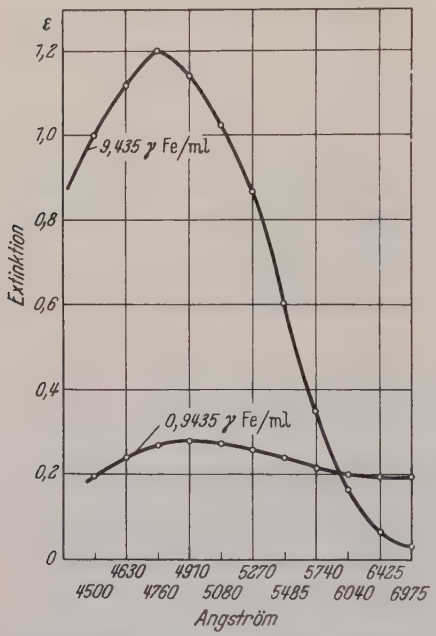


Abb. 1. Extinktionskurven zweier Eisen(III)-rhodanidlösungen mit 0,9435 und 9,435 γ Fe/ml; Schichtdicke $d = 2$ cm.

Letzteres kann von erheblicher Bedeutung sein, wenn es sich um Messungen an wenig beständigen Lösungen handelt. Die Schnittpunkte der vier Winkelwerte mit den vier Wellenlängenkurven müssen alle

[1] HACKER, W., AGNES ZIMMERMANN und H. RECHMANN: Diese Z. **129**, 104 (1949). Weitere Literatur siehe dort.

auf einer Geraden liegen, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die unbekannte Konzentration anzeigt.

Herstellung der Eichlösung:

Die Eichlösung, hergestellt durch Aufnahme von $FeCl_3$ mit 0,2 n Salzsäure, enthielt in 200 ml 48,8 mg Eisen. Zur Oxydation etwa vorhandenen 2wertigen Eisens wurde die Lösung zuvor mit 2 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und zwecks Entfernung des Überschusses wenige Minuten verkocht. 1 ml dieser Lösung enthält 0,244 mg Eisen.

Aus einer Mikrobürette wurden dann in 50 ml-Meßkolben von der oben hergestellten Eichlösung bestimmte Mengen gegeben, mit 2 ml 20%iger Ammonrhodanidlösung versetzt und mit 0,2 n Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt. Es wurde zunächst immer nur eine Lösung hergestellt und diese im Dunklen sogleich spektralphotometrisch bei den Wellenlängen 6040, 5740, 5485, 5080 Å gemessen. Die Wahl der vier Wellenlängen erfolgte auf Grund von Extinktionsbestimmungen an zwei Lösungen mit den Konzentrationen 0,9435 und 9,435 γ Fe/ml[1] (vgl. Abb. 1).

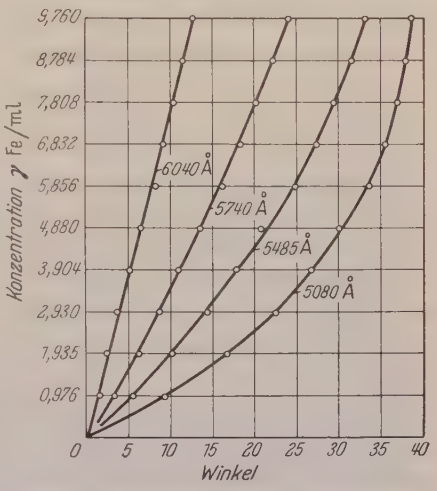


Abb. 2. Eichkurven für Eisen(III)-rhodanidlösungen; Konz. 0,976—9,76 γ Fe/ml; Schichtdicke $d = 2$ cm.

Tabelle 1 enthält die Meßwerte zur Aufstellung der Eichkurven die in Abb. 2 wiedergegeben sind. Die Meßwerte sind Mittelwerte aus drei Meßreihen, Schichtdicke d = 2 cm.

Tabelle 1.

Konzentration in γ Fe/ml	α bei den Wellenlängen			
	5080 Å	5484 Å	5740 Å	6040 Å
0,976	9,30	5,51	3,27	1,69
1,952	16,86	10,24	6,26	2,38
2,928	22,51	14,37	8,79	3,61
3,904	26,82	17,84	10,86	5,14
4,880	30,04	21,01	13,38	6,23
5,856	33,69	24,98	16,35	8,32
6,832	35,54	27,48	18,42	9,24
7,808	36,81	29,32	20,06	10,45
8,784	38,07	31,63	22,41	11,50
9,760	38,67	33,10	24,18	12,83

[1] Die unpraktischen Zahlenwerte beruhen auf der Verwendung von Graham-schem Eisen(III)-hydroxyd-Sol zur Herstellung des Eisen(III)-chlorides.

Überprüfung der Messmethode.

Die folgenden Messungen wurden an drei Lösungen mit unterschiedlichem, jedoch bekannten Eisengehalt durchgeführt. Die Lösungen wurden hergestellt wie diejenigen, die zur Aufstellung der Eichkurven dienten. Die gefundenen Winkelwerte wurden durch eine einzige Messung erhalten. Schichtdicke $d = 2$ cm.

a) Winkelmessungen.

Å	α bei Lösg. 1	α bei Lösg. 2	α bei Lösg. 3
5080	14,00	28,90	25,33
5485	8,29	19,85	16,58
5740	4,65	12,23	9,88
6040	1,25	6,34	4,48

b) Ermittelte Konzentration.

	Lösg. 1	Lösg. 2	Lösg. 3
Aus Eichkurve ermittelte Konz. in Strich	1,53	4,47	3,52
Ermitt. Konz. in γ Fe/ml	1,443	4,215	3,321
Theor. Wert in γ Fe/ml	1,415	4,246	3,302
Fehler in γ Fe/ml	+ 0,028	— 0,031	+ 0,019
Fehler in Prozent	2,00%	0,71%	0,58%

Der hohe prozentuale Fehler von Lösung 1 ist auf die hierfür zu geringe Schichtdicke zurückzuführen. Der Fehler aus Lösung 2 und 3 ergibt sich zu ungefähr 1%. Diese Fehlergrenze stimmt mit der nach der üblichen Methode (Bestimmung des Extinktionskoeffizienten) überein, gewährleistet also gleiche Genauigkeit. Bei größerer Schichtdicke ist sicherlich eine bessere Übereinstimmung vom theoretischen mit dem gefundenen Wert zu erhalten.

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleinste Eisenmengen angegeben. Die Methode verwendet zur Konzentrationsbestimmung einen der beiden möglichen Einstellwinkel α_1 oder α_2 des Nikols und nicht wie üblich die Ermittlung des Extinktionskoeffizienten ε aus diesen beiden Winkeln. Bei gleichbleibender Genauigkeit bietet sie den Vorteil erheblich schneller zum Ziele zu gelangen. Außerdem ist damit sehr einfach die Änderung wenig beständiger Lösungen zu verfolgen. Die Methode ist allgemein anwendbar.

Die Arbeit wurde 1944 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem durchgeführt.

Dem damaligen Direktor Herrn Professor Dr. P. A. THIESSEN bin ich für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

Dipl.-Chem. Dr. WERNER SACK, Jena, Institut für Physikalische Chemie, Fritz-Reuter-Straße 10.

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Hamburg
(Direktor: Prof. Dr. med. J. Kühnau).

Zur Technik der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Parnas.

Von
Volker Klingmüller.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. Dezember 1949.)

Im folgenden soll eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Parnas besprochen werden, die sich als Hausmethode besonders bewährt hat. Es gelang, durch Weiterentwicklung eines technischen Vorschlages von Markham (1942) (vgl. Steel, 1946) nach einem Prinzip, auf das schon 1932 F. A. Hoppe-Seyler hingewiesen hatte, die Leistungsfähigkeit der Methode wesentlich zu steigern und die Analysendauer stark abzukürzen.

Veraschung. Eine Entscheidung über die vielen angegebenen Möglichkeiten für die Veraschung scheint uns nur angängig, wenn man außer den chemischen Fehlerquellen (Kirk, 1947) auch Erhitzung und Form des Kolbens diskutiert. Wir verwenden zur Veraschung 25—50 ml-Kolben mit einem Hals von 8 mm Weite und 160 mm Länge, wie sie von Lohmann (1928) für die Phosphatveraschung angegeben wurden; sie benötigen keinen Stopfen, da der Hals durch seine Ausmaße die Wasserdämpfe passieren läßt, aber für Schwefelsäure bzw. SO_3 als Kühler wirkt. Damit beim quantitativen Ausspülen die Flüssigkeiten gut ablaufen und nicht an die Außenseite rinnen können, genügt es, wenn man an dem Kolbenrand eine 1 mm lange Schnauze auszieht. Es ist wichtig, daß man wie immer, wenn man beim Sieden das Stoßen vermeiden will, mit kleinem Brenner und möglichst starker, möglichst punktförmiger Erhitzung die tiefste Stelle des Kolbens nur da trifft, wo sich die Flüssigkeit befindet. Wir verwenden ein Gestell mit 12 Kochstellen, so daß man zumeist einige Plätze zum Abkühlen frei hat. Die recht dünnen Eisendrahtnetze ohne Asbest müssen sorgfältig so eingebeult werden, daß die Veraschungskolben mühelos in die richtige, tiefste und glühende Stelle genau über die kleinen Bunsenbrenner gleiten. — Ebenso zweckmäßig ist das Gestell von Parnas-Wagner, wo die Kölbchen direkt auf die Öffnung von Eternitplatten gesetzt und somit direkt mit freier Flamme erhitzt werden. Eine Siedeperle wird nicht verwendet. Die Flamme muß eine kräftige, mittlere Stärke haben; sie darf wegen des Siedeverzugs nicht zu klein und wegen der SO_3-Verluste usw. nicht zu groß sein.

Zur Veraschung verwenden wir 1,0 ml konz. Schwefelsäure. Als Katalysator dient wie bei King (1946) und Rauen, Buchka (1948) entweder 1% Selendioxyd in der konzentrierten Schwefelsäure gelöst oder noch besser eines der neuen universalbrauchbaren Katalysatorengemische, auf die Milbauer (1938) umfassend hingewiesen hat, z. B. ein sehr gut verriebenes Gemenge von 32 Tln. Kaliumsulfat, 5 Tln. Quecksilber(II)-sulfat und 2 Tln. Selendioxyd (vgl. dazu Chibnall usw. [1943], Ma, Zuazaga [1942], Palfray (1937), Wieninger [1936] u. a.). Weil

bei Phosphorsäureanhydrid die Veraschungskolben zu schnell verschleißen und weil Wasserstoffperoxyd bei der Destillation übergehen kann und die Jodometrie stört, halten wir diese beiden Zusätze nicht für vorteilhaft, obgleich sie die Veraschung stark beschleunigen.

Die Veraschung auch von Proteinen ist im allgemeinen beendet, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist und der Kolbenbauch eine weitere Stunde mit SO_3-Nebeln erfüllt ist (RAUEN, BUCHKA); dann wird nach Abkühlen mit wenig Wasser aufgenommen und 10 min zu so schwachem Sieden erhitzt, daß kaum Wasser verlustig gehen kann.

Apparatur (vgl. Abb. 1 und 2)*.

Dampfentwicklung (1). Das Wasser im Dampftopf (*11*), einem 2 l Langhals-Rundkolben aus Duranglas oder Jenaer Geräteglas 20 muß ganz ruhig sieden, damit man

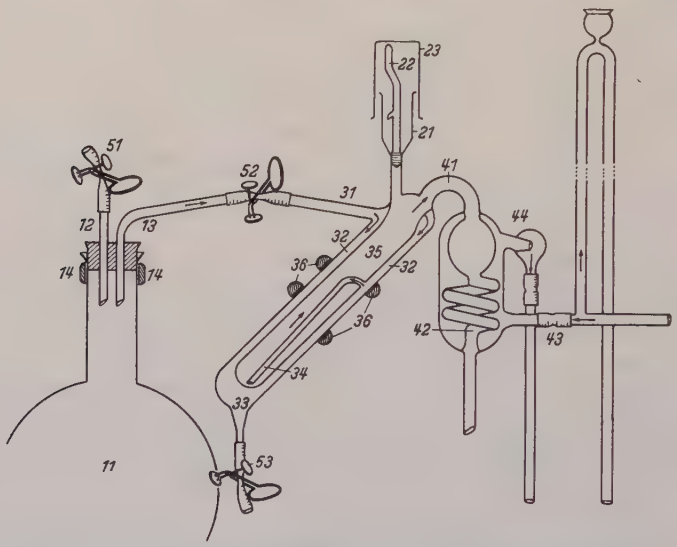


Abb. 1. *1 Dampfentwickler*: *11* 2 l Langhalsrundkolben; *12* Einfüll- und Dampfablaßrohr; *13* Dampfüberleitungsrohr. *2 Einfülltrichter*: *21* Kalibierter Trichter; *22* Glasstift; *23* Schutzglocke. *3 Destillationsapparat*: *31* Dampfzuführung; *32* Mantelraum; *33* Sentina; *34* Dampfeinleitung; *35* Destillationskolben; *36* Backen der Klammer. *4 Kühler*: *41* Destillationsbrücke; *42* Kühlrohr; *43* u. *44* Kühlerwasserzu- und ablauf; *44* Strömungskontrolle. *5 Quetschhähne*: *51* Einfüllung und Ablaß; *52* Dampfzuleitung; *53* Sentinaablaß.

einen gleichmäßigen Dampfstrom in den Destillationsapparat einleiten kann. Einwandfreies Sieden haben wir durch mehrere Maßnahmen recht gut erreichen können. Erstens durch Zusatz von Talkum und ca. 3 bis 6 Tropfen konz. Schwefelsäure je Liter Wasser (p_H = ca. 5 bis 6), die beide nicht verbraucht werden. Das Talkum muß mit viel NH_3-freiem Wasser gewaschen werden, bei der Dekantation verwirft man die schäumenden und die schlecht sedimentierenden feinsten Portionen. Die Güte des so gereinigten Talkums wird mit dem Blindwert kontrolliert. Mit dieser Beschickung ist es für lange Zeit nicht nötig, den Dampftopf abzunehmen oder zu reinigen. Zur Vermeidung des Siedeverzugs muß man hier die

* Der Apparat wird von der Fa. Felix Keiner, Hamburg, geliefert. Zum DRP und DRGM ang.

Bildung von Kesselstein verhindern, indem man den Dampfkolben mit gutem destilliertem Wasser füllt; Kesselstein bildendes Wasser macht Talkum unwirksam.

Nur wenn zuverlässiges, ammoniakfreies Leitungswasser zur Verfügung steht, sollte man dieses verwenden. Dann ist es vorteilhaft, an dem Dampfkolben seitlich einen etwas nach schräg unten verlaufenden Rohransatz als Olive im unteren Drittel des Kolbens anzublasen und von hier aus den Kolben automatisch durch einen gläsernen Niveauregler mit dem verbrauchten Kühlwasser zu speisen. Der Kolben überzieht sich innen mit Kesselstein, und man bekommt nie Siedeverzug. Will man dagegen mit destilliertem Wasser arbeiten, füllt man das erste Mal den Kolben mit einer gesättigten Lösung von Calciumbicarbonat; dazu wird eine Aufschwemmung von etwa 3 bis 5 g pulverisiertem Calciumcarbonat in 1 bis 2 l Wasser mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Beim Kochen bildet es einen ebenso wirksamen Schutzüberzug an der Kolbenwand. Calciumphosphat aus einer neutralisierten, filtrierten Lösung setzt sich beim Erwärmen kaum an der Kolbenwand ab, sondern bildet eine Suspension.

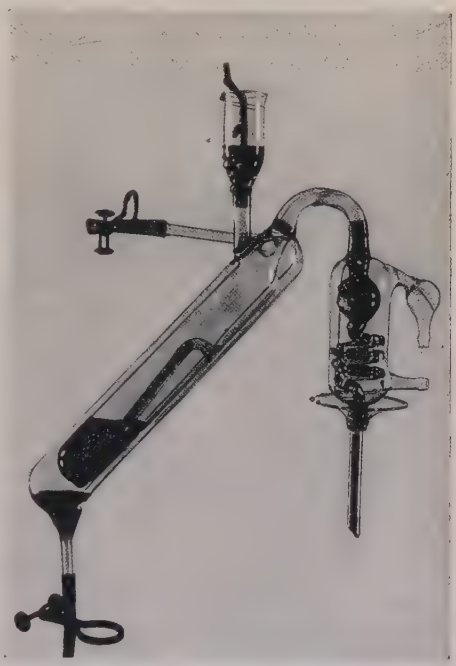


Abb. 2. *Apparatur.* (Damit Zu- und Ablaufolive für die Aufnahme sichtbar werden, wurde der Kühler um etwas mehr als 90° nach rechts verdreht angesetzt).

Der Rundkolben (*11*) wird mit einer Kühlerklammer (*14*) frei befestigt; sie wird gerade so locker angezogen, daß der Kolben mit seinem Rand in ihr hängt. Man füllt den Kolben mit destilliertem Wasser und fügt etwas Metallstaub hinzu: eine Messerspitze Zinkstaub oder besser eine nur hanfkorngroße Menge Kupferpulver, weil man dann mit ca. 10 Tropfen 2n Schwefelsäure auf 2 l Wasser ansäuern kann. Unsere neuesten Versuche bestätigten die alte Erfahrung von PARNAS (1938), daß es am besten und durchaus möglich ist, in dem Dampfkolben über freier Flamme ohne Drahtnetz zu kochen. An der tiefsten Stelle wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt; die Gaszufuhr wird so reguliert, daß man 8 bis 10 ml Destillat in der Minute erhält; außerdem wird viel Luft zugeführt, denn lokale starke Erhitzung vermindert das Auftreten von Siedeverzug. Der doppelt durchbohrte Gummistopfen trägt ein schwach gewinkeltes Rohr zum Füllen und Dampfablassen (*12*), und ein aufwärts stumpfwinkeliges Rohr als Dampfzuleitung (*13*) in die Apparatur.

Destillationsapparat, Trichter. Der Trichter (*21*), durch den die Analysensubstanz in die Apparatur übergeführt wird, wird durch einen eingeschliffenen oder gut eingepaßten bajonettförmigen Glasstab (*22*) verschlossen, der mit einem Haken versehen ist, so daß er beim Nichtgebrauch und beim Durchdämpfen der geöffneten

Apparatur an der Trichterkante aufgehängt werden kann und nicht verschmutzt. An seine erste Biegung kurz über dem Haken gießt man die einzufüllenden Flüssigkeiten aus Veraschungskölbchen, Flaschen usw., wodurch sie in den Trichter geleitet werden. An dem zylindrischen Trichter (*21*) sind für die erforderliche Natronlaugenmenge und das Spülwasser Marken angebracht. Um diesen immer staubempfindlichen Trichter sauber zu halten, ist eine Glasglocke (*23*) darüber gestülpt.

Destillationsgefäß (3) und Kühler (4). Das Dampfeinleitungsrohr (*31*) wird zur Raumersparnis gewinkelt und seitlich eingeführt. Das bei PARNAS vorgeschaltete Schutzrohr und sein Dampf- und Zeitverlust werden eingespart, indem der Mantel (*32*) mit Dampf gefüllt und gleichzeitig damit die Analysenlösung aufgewärmt wird; der Dampf kondensiert sich, ohne den Kolbeninhalt zu vermehren. Nun ist bei MARKHAM (1942) der Einfülltrichter in der Mitte der Apparatur angesetzt und führt durch Mantelrohr (*32*) und Destillationskolben (*35*), so daß sich Spannungen zwischen den beiden Einschmelzstellen am Trichter (*21*) und der Übergangsbrücke (*41*) schwer vermeiden lassen und häufig zu Bruch führten. Deswegen ist es sicherer, den Destillationskolben (*35*) oben an der Einschmelzstelle frei zu lassen und den Trichter an dieser einfachen Wandstelle anzusetzen; diese Apparatur ist haltbarer gegenüber mechanischen Beanspruchungen und hält den Temperaturwechsel von 100° heißem Dampf und Spülwasser besser aus. — Die Reinigungsflüssigkeiten in der Sentina (*33*) werden durch einen Quetschhahn (*53*) und durch einen nur 4 mm weiten Gummischlauch in den Ausguß geleitet, damit man sich nicht vor dem Wasserverbrauch beim Ausspülen scheut. Die Destillierbrücke (*41*) beginnt ohne Verjüngung und geht mit einer Biegung nach oben ohne Verjüngung an den Einschmelzstellen in das Kühlrohr (*42*) über. Dieses ist zu einer Kugel aufgeblasen und endet als Schlangenkühler; das Rohr ist sehr dünn, aber unzerbrechlich, weil es in den stabilen Kühlmantel eingeschmolzen ist. Das Kühlwasser tritt unten am Kühler exzentrisch ein, denn durch die kreisende Bewegung reißt der Film des wärmeren Wassers an der Kühlschlangenoberfläche besser ab, als bei reiner Aufwärtsströmung. Durch die gedrängte Konstruktion war es möglich, auf die langen Silber- bzw. Quarzrohre zu verzichten und trotzdem in der kurzen Zeit ein kaltes Destillat zu erhalten. Daß das Destillat kalt ist, ist aber im Gegensatz zu PARNAS erforderlich, da das abgeschrägte Ende des Kühlrohrs bei diesen verdünnten Verhältnissen mit etwa 0,001 mol Stickstofflösung im Destillat nicht in die Vorlage eintauchen soll. Man spart die bisher übliche Abtropfdestillation, Erfahrungen, die wir bestätigen konnten. — Der Kühlwasserstrom soll möglichst intensiv sein, wozu der einfache Tropfenfänger (*44*) von PARNAS (1938) die beste Kontrolle gibt. Damit man bei wechselndem Wasserdruck den Zufluß nicht dauernd regulieren muß, ist bei uns ein vorgeschaltetes, ca. 1,5 m langes Überlaufrohr unentbehrlich.

Vorlage. Für die Vorlage wählt man aus 50 ml-Jenabechergläsern möglichst dünnwandige und damit farblose Stücke aus; vor Gebrauch wird ausgedämpft (PREGL). Die Vorlage befindet sich auf einem Tischchen. Sie wird nach der Destillation entfernt, indem dieses Tischchen zur Seite gedreht wird; das ist möglich, wenn die Schraube am Stativ nicht fest angezogen wird, wobei das Tischchen durch die Reibung auf der gleichen Höhe schwenkbar eingestellt bleibt. Wie schon erwähnt, soll die Vorlage bei den üblichen Ammoniummengen überhaupt nicht eintauchen; erst bei Destillation größerer Mengen (Halbmikromethode) läßt man das Kühlrohrende anfänglich einige Sekunden in die vorgelegte Flüssigkeit eintauchen; dazu versieht man den Tisch zur Hälfte mit einem 4 cm hohen Holzklotz: zur Destillation stellt man die Vorlage zum Eintauchen auf die Stufe, zum Abtropfen dreht man beiseite, so daß die Vorlage tief steht und das Rohrende frei gibt.

Aufbau. Mit *51*, *52*, *53* sind gewöhnliche Quetschhähne bezeichnet, die so groß sein müssen, daß sie für dauernde Öffnung über die Oliven der Glasröhren festgeklemmt werden können und nicht abgelegt zu werden brauchen; besonders gut eignen sich Quetschhähne mit einer Sperrung, die beim Öffnen einspringt; Schraubquetschhähne u. a. sind unpraktisch. — Die Verwendung der beiden Quetschhähne *51* und *52* und der immer konstant eingestellte Brenner ermöglichen es, daß man sofort für jede neu folgende Analyse über springenden Dampf verfügt.

Der ganze Aufbau soll und kann bequem an einem gewöhnlichen Stativ mit viereckiger Fußplatte mit 2 Klammern montiert werden. Da der Dampftopf am schwersten ist, kommt man zum Gleichgewicht, indem man die Fußplatte des Stativs schräg nach links stellt. Man beginnt mit der Befestigung der Destillationsapparatur, die ein einheitliches Stück aus Trichter (*2*), Destillationsgefäß (*3*) und Kühler (*4*) ist und frontal zum Experimentator eingebaut wird. Dazu empfiehlt sich eine vierzinkige Kühlerklammer (*36*), ihr fester Schenkel liegt unter der Apparatur; diese Klammer muß einwandfrei sitzen. Die Destillationsbrücke ist stark genug, so daß der Kühler keine eigene Klammer benötigt. — Dann montiert man den schweren Dampfkolben über den Stativfuß (*14*), wie oben angegeben das Vorlagentischchen und zur bequemeren Verstellbarkeit auch den Brenner an das Stativ.

Lösungen.

1. 0,005 n Schwefelsäure mit redest. Wasser hergestellt.

2. 0,005 n Jodatlösung (vgl. HAGEDORN-JENSEN-Bestimmung, z. B. LOHMANN (1929); 0,3566 g KJO_3 p. a. oder besser 0,3250 g $KJO_3 . HJO_2$ auffüllen auf 2000,0 ml.

3. 0,005 n Thiosulfatlösung: 10,0 ml 0,1 n Thiosulfatlösung und 10 ml 2%ige Natriumboratlösung (zur Haltbarmachung nach POPE-STEFFENS) mit ausgekochtem, abgekühltem Wasser auf 200,0 ml auffüllen.

4. 1%ige Stärkelösung in gesätt. Kochsalzlösung; aus guter löslicher Stärke, ohne rötlichen Stich der Jodfärbung; evtl. nach POPE-STEFFENS herstellen.

5. Mischindikator: 10 ml einer 0,1%igen Bromkresolgrünlösung und 2 ml einer 0,1%igen Methylrotlösung, beide in 95%igem Alkohol, mischen.

Ausführung.

Vor der Bestimmung wird die Apparatur mindestens ½ Std durchdämpft. Dabei ist zunächst Quetschhahn *51* am Dampftopf geschlossen, *52* und *53* sind geöffnet, und der Glasstopfen (*22*) ist eingehängt; das Kühlwasser wird aus dem Mantel entleert. Wenn der Dampfstrom einige Minuten den Außenmantel (*32*) und den Sentinaablaß bei *33* passiert hat, wird hier Hahn *53* geschlossen; anschließend ebenso Glasstift *22*, wenn der Trichter (*21*) gereinigt ist. Jetzt wird möglichst lange der Kühler durchdämpft, und erst für die letzten 10 min wird das Kühlwasser angestellt, so daß kein Dampf, nur kaltes Destillat aus dem Kühler heraustritt; der Brenner wird so reguliert, daß man 8—10 ml in 1 min auffängt.

Für die analytische Destillation werden die Quetschhähne *51* und *52* gemeinsam und entgegengesetzt bedient; zu Beginn ist der Dampfablaßhahn (*51*) geöffnet und die Dampfzuleitung (*52*) geschlossen. Die veraschten Substanzen oder die zu untersuchenden Proben mit 0,02 bis 0,5 mg Stickstoff werden mit möglichst wenig dest. Wasser (etwa 3mal je

1 ml) unter Benutzung des Glasstabes (*22*) übergeführt; auf diese Weise vermeidet man, daß Analysenflüssigkeit die oberen Trichterwände benetzt und man spart Wasser zum Nachspülen. Der Destillationskolben (*35*) soll am Ende höchstens zu etwa ein Drittel gefüllt sein. — Jetzt wird Glasstift (*22*) geschlossen und 3,0 ml gesätt. oder doppelt soviel 27%ige Natronlauge werden in den Trichter bis zur Marke gegeben; der von C. NEUBERG empfohlene Zusatz von 5% Thiosulfat fällt die Schwermetalle und gibt damit schneller das Ammoniak aus den Komplexverbindungen frei (vgl. PREGL 1936). Bei den selenhaltigen Veraschungsgemischen ist Thiosulfat entbehrlich. — Man leitet den Dampfstrom ein, indem Hahn (*51*) geschlossen wird, Hähne *52* und *53* geöffnet werden. Der Dampf heizt den Innenkolben (*35*) mit dem Analysengut auf; das Kondenswasser läuft durch die Sentina (*33*) ab, ohne den Inhalt zu vermehren; wenn auch der Dampf nach unten entweichen kann, läßt man durch vorsichtiges Lüften des Glasstopfens (*22*) die Natronlauge einfließen; bevor sie völlig abgelaufen ist, spült man den Trichter mit wenig Wasser nach, so daß der Abschluß immer durch Flüssigkeit gedichtet bleibt. Das Einfüllen hat vorsichtig zu geschehen, damit weder durch den Trichter NH_3 entweichen, noch das Gut durch Rohr (*34*) zurücksteigen kann. Sowie die gesamte Flüssigkeit siedend heiß ist, d. h. der Dampf wieder kräftig an der Sentina (*33*) austritt, wird Hahn (*53*) geschlossen. Man wartet, bis der Dampf die Flüssigkeiten ungehindert passiert und destilliert von da ab 8 ml, jedenfalls nicht mehr als 10 ml in etwa 1—1½ min.

Am Ende der Destillation dreht man das Tischchen der Vorlage zur Seite und entfernt die Vorlage nach unten. Der Dampfablaß (Hahn *51*) wird geöffnet, der Bunsenbrenner bleibt in seiner Regulierung brennen, die Dampfzuleitung (Hahn *52*) wird geschlossen. Dadurch steigt das Reaktionsgut in die Sentina (*33*) zurück; man gibt den Trichter etwa 3mal voll Wasser, das man auch jedesmal zurücksteigen läßt. Wenn der Unterdruck dazu nicht mehr ausreicht, saugen sich die Flüssigkeiten durch den engen Ablauf nach, wozu man Quetschhahn (*53*) öffnet. Die Apparatur ist jetzt für die nächste Analyse wie bei den früheren Apparaten automatisch geleert; sie kann wieder beschickt und zur Destillation angestellt werden, während man die vorige Probe titriert. — Die Arbeitsweise der Apparatur übt man durch Destillation von verschiedenen Mengen von 0,01 n Ammoniumsulfatlösung.

Vorgelegte Säure und Titration.

Unter den vielen Modifikationen der Titration haben sich bei uns zwei besonders bewährt, *erstens* die Vorlage von Borsäure, bei der man von der Kohlensäure unabhängig ist und direkt mit Schwefelsäure titrieren kann, oder *zweitens* (hauptsächlich für geringere Mengen) die Vorlage von 0,01—0,005 n Schwefelsäure und jodometrische Analyse des Überschusses.

Die jodometrische Bestimmung wurde schon von KJELDAHL selbst 1883 verwendet und wird jetzt allgemein für die Säuretitration in der Mikroanalyse gefordert (WILLITS, 1949).

Einstellung der Lösungen.

Zur Titration dient eine automatische, Derona- oder eine BANG-Bürette für mindestens 5 ml, in 1/50 ml unterteilt. Der Hahn wird spitz ausgezogen und bildet Tropfen von höchstens 0,02 ml; er gestattet, wie auch PREGL fordert, die Entnahme von 0,01 ml. — Wenn man bei der Vorlage von Borsäure Schwefelsäure einstellen muß, verwendet man die zumeist in den Laboratorien für die Blutzuckerbestimmung von HAGEDORN-JENSEN vorhandene, haltbare Jodatlösung.

Einstellung Thiosulfat gegen Jodat.

Man mischt im 50 ml-Erlenmeyerkolben einige Körnchen von festem Kaliumjodid bzw. 1 ml 20%iger Kaliumjodidlösung (jedesmal frisch herzustellen!) mit 5 Tropfen 2n Schwefelsäure (Stechheber), versetzt mit ca. 25 ml dest. Wasser und 5,0 ml 0,005 n Kaliumjodat- oder Kaliumbijodat-Lösung und läßt 5 min zugedeckt stehen. Hierauf läßt man 0,005 n Thiosulfat-Lösung langsam zulaufen, damit die Schwefelsäure das Thiosulfat nicht zerstört. Wenn die Lösung gegen Ende nur noch schwach gelblich ist, fügt man 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung zu und titriert zum Umschlag. Wie immer bei der Jodometrie muß die genannte Reihenfolge beachtet werden.

Bei der *Borsäuremethode* enthält die ausgedämpfte Vorlage 5,0 ml 2%ige Borsäurelösung und 1 bis 2 Tropfen Mischindikator. Titriert wird mit 0,005 n Säure auf eindeutig farblos, was sich natürlich um so besser erreichen läßt, je weniger Indikator verwendet werden kann. Man muß für die Einstellung und für die analytische Titration immer dieselben Verdünnungsverhältnisse einhalten, weil sich die Borsäure, je höher ihre Lösung konzentriert ist, in stärker saure Polyborsäuren umlagert (KOLTHOFF, 1931). Weil der Umschlagspunkt des Indikators im sauren Gebiet liegt, benötigt man bei verdünnten Lösungen mehr Säure:

Z. B. wurden verbraucht für 5 ml 2%ige Borsäurelösung unverdünnt 0,020 ml, mit Wasser auf 15 ml verdünnt 0,098 ml, auf 25 ml verdünnt 0,111 ml 0,005 n Schwefelsäure.

Aus diesem Grunde muß die Borsäuretitration immer zu einem Endvolumen von 25 $\pm$ 2 ml einschließlich der Titrationssäure gebracht sein.

Damit ist die Verdünnung der Borsäure 0,4 %ig, bzw. 0,07 mol.; durch eine noch stärkere Verdünnung steigt der Mehrverbrauch an Säure nicht nennenswert weiter.

Bei der *Schwefelsäuremethode* legt man 5,0 ml 0,005 n Säure in ausgedämpften Jena-Schliffkölbchen vor und titriert den Überschuß nach der Destillation wie bei der Einstellung mit Thiosulfat.

Schwefelsäure gegen Thiosulfat.

Man mischt einige Körnchen festes Kaliumjodid oder 1 ml 20%ige Kaliumjodidlösung mit ca. 25 ml Wasser und 5,0 ml 0,005 n Schwefelsäure, setzt 6 Tropfen 6%ige Kaliumjodatlösung zu, schüttelt um, läßt 5 min stehen und titriert langsam mit 0,005 n Thiosulfatlösung. Erst gegen Ende der Titration werden 2 Tropfen 1%ige Stärkelösung zugefügt.

Kontrollversuche.

Einzelheiten über die Beleganalysen werden an anderer Stelle mitgeteilt. Hier soll nur zusammengefaßt werden, durch welche Versuche die Angaben über die

Ausführung gesichert wurden. Destilliert man ohne Zusatz von Natronlauge, so bekommt man die Borsäurewerte als Blindwert. Die Blindwerte mit Reagenzien ohne Ammoniumsalze liegen unter 0,03 ml 0,005 n Schwefelsäure. Ammoniakmengen entsprechend 0,05 bis 0,1 mg N können mit einer Genauigkeit unter 1% bestimmt werden, von 0,1 bis 0,5 mg N mit einer unter 0,5 %. Das entspricht etwa den Pregl'schen Forderungen. Die Kühlerspitze braucht bis mindestens 0,28 mg N nicht einzutauchen. Eine Destillation von 10 ml ist ausreichend.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache, leicht durchführbare Modifikation der *Mikro-Kjeldahl-Methode* unter Benutzung einer abgeänderten Parnas-Apparatur angegeben: Die Apparatur gestattet, eine Probe mit 0,02 bis 0,50 mg N in 1—1½ min zu destillieren. Für eine Eiweißbestimmung werden 0,02 ml, für eine Rest-N-Bestimmung 0,5 ml Plasma benötigt.

Literatur.

Chibnall, A. G., M. W. Rees u. E. F. Williams: Biochemic. J. **37**, 354 (1943). — Hoppe-Seyler, F. A.: Mikrochem. **10**, 446 (1932). — Kjeldahl, C.: Diese Z. **22**, 366 (1893). — King, E. J.: Microanalysis in Medical Biochemistry. London 1946. — Kirk, P. L.: Adv. Prot. Chem. **3**, 193 (1947). — Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse, Bd. **2**, S. 157. Berlin 1931. — Lohmann, K.: Biochem. Z. **194**, 309 (1928). — Ma, T. S., u. G. Zuazaga: Ind. Eng. Chem. analyt. Edit. **14**, 250 (1942). — Markham, E.: Biochemic. J. **36**, 790 (1942). — Milbauer, J.: Diese Z. **111**, 397 (1938). — Palfray, L.: Documentat. scien. **6**, 305 (1937). — Parnas, J. K.: Diese Z. **114**, 261 (1938). — Pregl, F.: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Springer, Berlin 1930. — Rauen, H. M., u. M. Buchka: Angew. Chem. A **60**, 209 (1948). — Steel: Bull. Inst. med. lab. Technology **12**, 1 (1946). — Wieninger, F. M.: Wschr. Brauerei **53**, 251 (1936). — Willits, C. O.: Analytic. Chemistry **21**, 132 (1949).

Dr. Dr. V. Klingmüller, (24) Hamburg 20, Martinistraße 52,
Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Über die Bestimmung des Glycerins im Wein mittels Perjodsäure.

Von

H. Thaler und W. Roos.

(Eingegangen am 16. Dezember 1949.)

Die umständliche Arbeitsweise, die lange Versuchsdauer und nicht zuletzt die meist wenig befriedigenden Ergebnisse ließen schon seit geraumer Zeit den Wunsch nach einer einfachen und exakten Methode zur Bestimmung des Glyceringehaltes im Wein aufkommen. Abänderungen der beiden bekannten Verfahren der „Amtlichen Anweisung zur

Untersuchung des Weines", des Kalk-Verfahrens und desjenigen nach S. Zeisel und R. Fanto schienen von vornherein wenig aussichtsreich, da sich die Hauptmängel kaum beseitigen lassen dürften.

Es hat in neuerer Zeit nicht an Versuchen gefehlt, andere Wege der Glycerinbestimmung zu finden. So wurde unter anderem von O. Juhlin[1] die Oxydation mit Brom, von A. Tasman und L. Smith[2] diejenige mit Kaliumpermanganat und von E. J. Fulmer, R. J. Hichey und L. A. Underkofler[3] jene mit Cer (IV)-Sulfat vorgeschlagen. Von ihnen allen käme praktisch wohl nur die letzte in Betracht, die aber auch wegen des recht kostspieligen Oxydationsmittels kaum für eine allgemeine Anwendung in der Wein-Analytik geeignet erscheint.

Anders steht es mit jenen Methoden, die sich der Reaktion des Glycerins mit Perjodsäure bedienen. Von L. Malaprade[4] war 1928 beobachtet worden, daß α-Glykole von dieser Säure unter Aufspaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung spezifisch oxydiert werden. Enthält die Verbindung mehr als 2 benachbarte Hydroxylgruppen, wie das beim Glycerin der Fall ist, so wird eine mittelständige -CHOH-Gruppe zu Ameisensäure, eine endständige dagegen zu Formaldehyd oxydiert. Es gilt die allgemeine Formel:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_n \cdot CH_2OH + (n+1)\,HJO_4 \rightarrow n\,HCOOH + 2\,HCOH + (n+1)\,HJO_3 + H_2O$$

Glycerin zerfällt demnach in 2 Moleküle Formaldehyd und 1 Molekül Ameisensäure:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH + 2\,HJO_4 \longrightarrow 2\,HCOH + HCOOH + 2\,HJO_3 + H_2O. \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

In der Folge wurde von verschiedener Seite versucht, diese Reaktion zur Bestimmung des Glycerins in Wein zu verwerten, was theoretisch durchaus möglich ist. Es ist aber dabei stets zu bedenken, daß es keineswegs die einzige darin enthaltene Poly-Oxyverbindung darstellt. Von der Weinsäure angefangen über die verschiedenen Zucker bis zu den Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit und schließlich dem 2,3-Butylenglykol ist eine ziemliche Auswahl solcher Substanzen vom Typ der α-Glykole vorhanden, die alle mit Perjodsäure reagieren und auch mindestens zu einem gewissen Teil als Reaktionsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure

[1] Teknisk Ukeblad **1938**, Nr. 38.

[2] Tasman, A., u. L. Smith: Chem. Weekbl. **40**, 32 (1943); vgl. auch Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **34**, 344 (1943); Diemair, W., H. Riffart u. K. Mollenkopf: Diese Z. **119**, 189 (1940).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 729 (1940).

[4] Bull. Soc. chim. France [4] **43** ,683 (1928); [5] **4**, 906 (1937); vgl. diese Z. **115**, 357 (1938/39); **120**, 274 (1940).

liefern. Das Problem ist hier weniger, eine praktische Form der Ermittlung des Glycerins selbst zu finden, als vielmehr dieses schon vor der Oxydation von den störenden Begleitern so vollständig wie möglich abzutrennen. Ob man dann den einen oder anderen der bei der Umsetzung des Glycerins mit Perjodsäure sich bildenden Stoffe oder aber die Menge des verbrauchten Oxydationsmittels messen will, hängt nur davon ab, welcher dieser Wege auf einfachste Weise ein gutes Ergebnis liefert.

In einer Reihe von Arbeiten sind bereits Versuche unternommen worden, die Frage zu lösen. Es sind insbesondere die Untersuchungen von G. Hoepe[1] sowie diejenigen von P. Fleury und M. Fatome[2], denen praktische Bedeutung zukommt.

Die erstere benützt zur Abtrennung der Zucker und Oxysäuren Bleiacetat in alkalischer Lösung, destilliert Glycerin sowie Butylenglykol mit überhitztem Wasserdampf von 320° C ab und ermittelt die bei der Oxydation des Destillates mit Perjodsäure entstehenden Aldehyde. P. Fleury und M. Fatome dagegen verwenden zur Trennung Bleiacetat und Bariumhydroxyd, unter Umständen dieses letztere auch allein und bestimmen den nach der Einwirkung einer abgemessenen Menge Perjodsäure noch verbleibenden Überschuß. Da beide Verfahren in ihren Ergebnissen in manchen Punkten weder untereinander noch mit denen anderer Autoren übereinstimmen, schien es notwendig, sie miteinander zu vergleichen und vorhandene Unstimmigkeiten aufzuklären.

Es sei gleich vorweggenommen, daß sich der von den französischen Autoren eingeschlagene Weg in verschiedener Hinsicht besser bewährt hat, so daß nur dieser der eingehenden Prüfung unterzogen wurde. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Zunächst wurde das Verfahren an reinem Glycerin geprüft. Man erhitzte Glycerin DAB 6 in einer Porzellanschale auf 180° und destillierte es dann in einer Schliffapparatur im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge konstant bei 3,5 mm Quecksilberdruck bei 156,5° C als farblose zähe Flüssigkeit über. Dieses Präparat konnte als genügend rein angesehen werden und wurde bei sämtlichen unten beschriebenen Versuchen verwendet.

Die Bestimmung des Glycerins geschah genau nach der Vorschrift von P. Fleury und M. Fatome:

Als Maßflüssigkeit dient 0,1 molare Natrium- oder Kaliumperjodat-Lösung[3], die außerdem 30 ml n Schwefelsäure in 100 ml enthält.

---

[1] Helv. Chim. Acta **26**, 1931 (1943).

[2] Fleury, P., u. M. Fatome: J. Pharm. Chim. **21**, 247 (1935); Ann. Fermentat. **1**, 285 (1935); M. Fatome: Ann. Fermentat. **1**, 291 (1935); vgl. diese Z. **113**, 381 (1938).

[3] Natriumperjodat kann man nach Wells (Amer. Chem. J. **26**, 278 (1901)) bequem auf folgende Weise herstellen: 12,7 g Jod werden in eine Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 540 ml Wasser eingetragen und zum Sieden erhitzt. In die

Durchführung der Bestimmung: Zu der in einem ERLENMEYER-Kolben befindlichen glycerinhaltigen Flüssigkeit gibt man 5 ml der 0,1 m Perjodsäurelösung und läßt 15 min bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf versetzt man mit 5—10 ml 8%iger Natriumbicarbonatlösung und dann mit 15 ml (genau abgemessen) 0,1 n Natriumarsenitlösung (nach TREADWELL). Nach weiteren 15 min wird der Überschuß der letzteren mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert (Verbrauch b ml 0,1 n Jodlösung).

In gleicher Weise setzt man einen Blindversuch an, bei dem man natürlich die eingemessene Perjodsäure sofort mit der 0,1 n arsenigen Säure versetzt (Verbrauch a ml 0,1 n Jodlösung).

Da 1 ml der 0,1 molaren Perjodsäurelösung 2 ml einer 0,1 normalen äquivalent ist, so benötigt man zur Oxydation des Glycerins $\frac{a-b}{2}$ ml 0,1 molare Perjodsäurelösung.

Nach der Reaktionsgleichung verbraucht 1 mol Glycerin (= 92,09 g) zur vollständigen Oxydation 2 mol Perjodsäure. 1 ml einer 0,1 molaren Perjodsäurelösung entspricht daher 4,60 mg Glycerin.

$$\text{Man findet also mg Glycerin} = \frac{a-b}{2} \cdot 4{,}60 = (a-b) \cdot 2{,}3.$$

Die Ermittlung des Überschusses an Perjodsäure läßt sich vereinfachen, indem man nach Zugabe von Natriumbicarbonat und einer entsprechenden Menge Kaliumjodid (2 g) das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumarsenitlösung titriert[1]. Ebenso kann man auch die Abnahme der Oxydationskraft des ganzen Systems bestimmen: Zu dem Reaktionsgemisch setzt man 2 g Kaliumjodid zu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung. Ein Nachteil ist dabei, daß der Verbrauch an Natriumthiosulfat im Verhältnis zur Differenz zwischen Blind- und Hauptversuch ziemlich hoch ist.

Nach dieser Methode wurden verschiedene Glycerin-Bestimmungen durchgeführt, deren in der Tab. 1 zusammengestellte Ergebnisse zeigen, daß das Verfahren zur Untersuchung reiner Glycerinlösungen gut geeignet ist.

Tabelle 1[2]. *Glycerin-Bestimmung nach dem Perjodat-Verfahren.*

Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %	Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %
9,04	9,20	+ 1,8	18,08	17,82	— 1,4
11,18	11,20	+ 0,2	18,08	17,60	— 2,7
11,18	10,97	— 1,9	18,08	17,88	— 1,1
11,18	11,44	+ 2,3	18,08	17,76	— 1,8

kochende Flüssigkeit leitet man einen lebhaften Strom von Chlorgas ein. Wenn die Lösung wegen des sich bildenden Niederschlages von Perjodat zu stoßen beginnt, entfernt man die Flamme und leitet weiter Chlor ein, bis keine Krystalle mehr ausfallen. Das Natriumperjodat, das die Formel $Na_2H_3JO_6$ (Mol. Gew. 271,94) besitzt, wird auf einer Jenaer Glasfritte-Nutsche abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 95—100 °C getrocknet. Ausbeute 22 g = 80% der Theorie.

[1] MÜLLER, E., u. O. FRIEDLEGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 (1902).

[2] Um alle in dieser Arbeit wiedergegebenen Werte unmittelbar miteinander vergleichen zu können, wurden sie sämtlich auf die in der Wein-Analytik übliche Angabe in „Gramm in 1 Liter" umgerechnet.

Es sollte nun geprüft werden, wie weit sich die störenden Begleitsubstanzen, mit denen das Glycerin im Wein vergesellschaftet ist und die mengenmäßig unter Umständen weit überwiegen können, entfernen lassen. Bei der Empfindlichkeit der Reaktion würden schon recht geringe Reste von Kohlenhydraten oder von Weinsäure sehr erhebliche Fehler verursachen.

Die Versuche wurden nicht mit einem Wein unbekannten Glyceringehaltes angestellt, sondern mit einem „Modellwein", der die wichtigsten Bestandteile des Weines enthielt und dem man die zu prüfenden Stoffe in genau bekannten Mengen zusetzen konnte:

Tabelle 2. *Zusammensetzung des Modellweines „Enkirchner, Jahrgang 1910".*

Alkohol	66,3 ml im Liter	Glutaminsäure . . .	1,88 g im Liter
Eisessig	0,45 g „ „	Essigsäureäthylester	0,40 g „ „
Weinsäure	3,00 g „ „	Amylalkohol	0,40 g „ „
Äpfelsäure	0,82 g „ „	Kaliumsulfat	0,80 g „ „
Milchsäure	4,14 g „ „	Dinatriumphosphat .	0,30 g „ „
Bernsteinsäure . .	0,61 g „ „	Magnesiumphosphat .	0,20 g „ „
Citronensäure . . .	0,05 g „ „	Calciumacetat . . .	0,40 g „ „
Tannin „Merck". .	0,30 g „ „	Pektin	0,15 g „ „

Um das Gedeihen von Schimmelpilzen und Bakterien zu vermeiden, gab man eine Spur Quecksilberjodid zu, das auf die Glycerin-Bestimmung ohne Einfluß blieb, den Modellwein aber vollständig steril erhielt.

Mit diesem Modellwein wurde nun das Abtrennen der störenden Stoffe nach der Vorschrift von M. Fatome[1] durchgeführt, die im Original folgendermaßen lautet:

1. *Fällung mit Bleiacetat.* 25 ml des zu untersuchenden Weines werden in einen 50 ml-Meßkolben gebracht und mit 5 ml einer 20%igen Lösung von Bleiacetat (neutral) sowie 5 ml einer 40%igen Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Hierauf füllt man zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert nach 2 Std.

2. *Fällung mit Bariumhydroxyd.* In einen Meßkolben von 50 ml Inhalt bringt man 5 ml des Filtrates der Bleifällung (= 2,5 ml Wein), setzt 1,3 g frisch gepulvertes Bariumhydroxyd zu und bringt den Kolben für 2 Std in den Eisschrank. Hierauf füllt man mit 96%igem Alkohol bis zur Marke auf, läßt wieder 16—17 Std stehen und zentrifugiert. 25 ml der klaren Lösung, die 1,25 ml Wein entsprechen, werden zur Fällung des Bariumüberschusses mit 20%iger Schwefelsäure versetzt. Zur Entfernung des Alkohols gibt man 25 ml Wasser zu und dampft dann auf 20 ml ein. Hierauf wird mit 0,1 n Natriumcarbonatlösung neutralisert und für etwa 1 Std in den Eisschrank gebracht. Die Bestimmung des Glycerins erfolgt in der schon beschriebenen Weise.

Bei 8 Weinen stimmen die Ergebnisse, die M. Fatome sowohl mit der doppelten Fällung mit Bleiacetat und Bariumhydroxyd als auch bei der Behandlung mit dem letzteren allein erhielt, im allgemeinen gut überein, nur bei einem Anjou-Wein ergab sich eine ziemliche Differenz. Da die Anjou-Weine aber normalerweise leichte säuerliche Tischweine sind, so

[1] Ann. Ferment. **1**, 291 (1935).

ist dieser Befund nicht recht erklärlich. Außerdem zeigte sich, daß bei der doppelten Fällung fast stets etwas mehr Glycerin gefunden wird als beim Arbeiten mit Bariumhydroxyd allein. M. Fatome schlägt deshalb in seiner schon öfters erwähnten Untersuchung vor, bei Weißweinen die doppelte, bei Rotweinen die einfache Fällung (nur mit Bariumhydroxyd) vorzunehmen. Er empfiehlt aber auch, bei ein und demselben Wein beide Verfahren durchzuführen und den niedrigsten Glycerinwert als richtig anzunehmen. Es bleibt demnach alles in allem doch eine gewisse analytische Unsicherheit, trotzdem, wie gleich hier gesagt sein soll, das Verfahren ganz ausgezeichnet arbeitet. Das ist auch in gewisser Hinsicht vor nicht allzulanger Zeit von Ph. J. Elving, B. Warshowsky, E. Shoemaker und J. Margolit[1] bestätigt worden, die berichten, daß sich mit Calciumhydroxyd und Alkohol eine vollständige Abtrennung der störenden Substanzen vom Glycerin ohne Vorbehandlung mit Blei- oder Silbersalzen erreichen läßt.

Von Interesse ist nun in diesem Zusammenhang auch, daß G. Hoepe[2] zu ganz entgegengesetzten Ergebnissen kommt und angibt, daß eine quantitative Fällung von Glucose und Fructose mit Calciumhydroxyd oder mit Bariumhydroxyd in alkoholischer Lösung ähnlich der Vorschrift von Th. v. Fellenberg[3] nicht möglich ist und daß zudem Glycerin vom Niederschlag mitgerissen wird.

Diese Unstimmigkeiten mußten zuerst geklärt werden. Man wandte die Arbeitsweise von M. Fatome mit einigen Vereinfachungen an. So verzichtete man z. B. auf das Zentrifugieren und auf das Aufbewahren im Eisschrank und verfuhr im einzelnen wie folgt:

In einen Meßkolben von 50 ml Inhalt bringt man 5 ml Wein, versetzt mit 1,3 g frisch gepulvertem Bariumhydroxyd, schüttelt um und läßt 2 Std bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird bis zur Marke mit 96%igem Alkohol aufgefüllt, gut durchgemischt und über Nacht stehen gelassen. Man filtriert nun die überstehende Flüssigkeit ab, bringt 25 ml des Filtrates in ein weites Becherglas von 100 ml Inhalt und setzt 25 ml Wasser sowie zur Entfernung des Überschusses von Bariumhydroxyd 8—10 Tropfen 3 n Schwefelsäure zu. Auf dem Wasserbad dampft man etwa zwei Drittel der Flüssigkeit ab, spült den Rest in einen Meßkolben von 50 ml Inhalt und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Das ausgeschiedene Bariumsulfat kann abfiltriert werden. Nötig ist das jedoch nicht, da der Niederschlag die Titration in keiner Weise stört.

10 ml der Lösung werden nun mit 10 ml der Perjodsäurelösung versetzt und 15 min stehen gelassen. Hierauf gibt man 10 ml einer 8%igen Natriumbicarbonatlösung sowie 15 ml Natriumarsenitlösung zu und titriert mit 0,05 n Jodlösung.

Der Modellwein wurde mit einer bekannten Menge Glycerin und in einigen Versuchen außerdem mit 1 g Glucose und 3 g Fructose im Liter versetzt. Die erhaltenen Analysenzahlen für Glycerin waren aber durch-

[1] Analytic. Chemistry **20**, 25 (1948); vgl. diese Z. **129**, 465 (1949).
[2] Helv. Chim. Acta **26**, 1931 (1943).
[3] Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **34**, 344 (1943).

wegs zu niedrig, die Verluste betrugen 1,0—8,6% bei einer Gesamtmenge von 30 bzw. 16 g Glycerin im Liter

Da Glycerin mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, vermutete man schon nach den ersten Versuchen, daß hier die Ursache des Fehlers liege.

Nach der obenstehenden Arbeitsvorschrift wird die alkoholische Lösung nämlich in einem weiten Becherglas auf dem Wasserbad auf ein Drittel eingedampft, wobei die Flüssigkeit, die einen ziemlich hochprozentigen Alkohol enthält, natürlich ins Sieden kommt. Ein Mitgerissenwerden von Glycerindampf ist dabei immerhin denkbar.

Um die Stichhaltigkeit dieser Annahme zu prüfen, sorgte man bei den folgenden Versuchen dafür, daß die Flüssigkeit unter Vermeiden des Siedens vorsichtig eingeengt wurde. Es ließ sich das in einfacher Weise dadurch erreichen, daß man unter das auf dem Wasserbad stehende Becherglas eine Scheibe aus mäßig dickem Pappkarton legte. Der untersuchte Modellwein enthielt wieder außer Glycerin einen Zusatz von 1 g Glucose und 3 g Fructose im Liter. Die Werte sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Glycerin-Bestimmung im Modellwein, Lösung unter Vermeidung des Siedens eingedampft.*

Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %
16,27	16,32	+ 0,3
16,27	16,32	+ 0,3
16,27	16,27	± 0,0
16,27	16,34	+ 0,4

Man erkennt, daß die Glycerinwerte nun sehr genau stimmen.

Auf die Notwendigkeit des vorsichtigen Eindampfens der alkoholischen Lösung hatten im übrigen auch P. Fleury und M. Fatome bereits hingewiesen, ohne allerdings besondere Versuche anzuführen. Sie empfehlen das Abdunsten im Trockenschrank bei 95° oder wenigstens jene Stellen, an denen das Becherglas mit den Metallringen des Wasserbades in Berührung kommt, durch eine zwischengeschobene Pappscheibe zu schützen.

Die Versuche in Tab. 3 zeigen weiter, daß ein Entfernen von Glucose und Fructose mittels Bariumhydroxyds in alkoholischer Lösung durchaus möglich ist.

Neben diesen beiden Monosacchariden muß aber auch mit einer mehr oder weniger großen Menge von Saccharose im Wein gerechnet werden, deren Verhalten unter den Versuchsbedingungen ebenfalls zu prüfen war. Man setzte deshalb dem Modellwein neben 1 g Glucose und 3 g Fructose noch 5 g Saccharose im Liter zu. Die Behandlung war die gleiche wie bei

den oben beschriebenen Versuchen, das Einengen fand natürlich unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln statt. Die Werte finden sich in der Tab. 4.

Tabelle 4. *Glycerin-Bestimmung im Modellwein mit 1 g Glucose, 3 g Fructose und 5 g Saccharose im Liter.*

Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %
20,96	20,86	— 0,5
20,96	20,65	— 1,4
20,96	20,74	— 1,0
20,96	20,39	— 2,8
20,96	20,51	— 2,3

Hier sind die Abweichungen größer als im vorhergehenden Versuch mit Glucose und Fructose allein. Die Ursachen sind nicht ohne weiteres anzugeben. Sie mögen darin liegen, daß der durch die Saccharose wesentlich vergrößerte Niederschlag etwas Glycerin festhält oder daß, was wahrscheinlicher ist, das Einengen noch immer nicht mit der nötigen Langsamkeit vorgenommen wurde. Immerhin sind die Fehler nicht so groß, daß durch sie das ganze Verfahren unbrauchbar würde.

Wie schon erwähnt finden sich aber im Wein neben Glycerin noch andere Polyalkohole verschiedener Art. Ständig vorhanden und augenscheinlich ein normales Produkt der alkoholischen Gärung ist das 2,3-Butylenglykol, mehr oder weniger zufällige Bestandteile sind die Hexite Sorbit und Mannit.

Das Butylenglykol ist bisher in jedem untersuchten Wein, allerdings nur in recht geringen Mengen gefunden worden. Da es verhältnismäßig leicht zu bestimmen ist, kann der Fehler, den es bei der Glycerinbestimmung verursacht, leicht korrigiert werden, falls er überhaupt eine Rolle spielt.

Anders ist es mit Mannit und Sorbit, deren unmittelbare Bestimmung nur mit Schwierigkeiten möglich ist. Was den Sorbit anlangt, so ist er im Traubenwein nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen worden, so daß der durch ihn verursachte Fehler bei der Glycerinbestimmung nicht sehr wesentlich wäre, zum mindesten würde das Perjodat-Verfahren diesen Nachteil mit dem Kalkverfahren der „Amtlichen Anweisung" teilen, da man die Hexite dort ebenfalls mitbestimmt. Das neue Verfahren soll aber auch auf weinähnliche Getränke Anwendung finden, von denen Apfel- und Birnenwein ziemlich viel Sorbit enthalten können.

Beim Mannit handelt es sich nicht um einen regelmäßigen Bestandteil des Weines, sondern um einen Stoff, der durch die Tätigkeit bestimmter Bakterien entsteht. Der Gehalt solcher „kranken Weine" an Mannit kann unter Umständen viele Gramm pro Liter betragen.

Da 1 Molekül Mannit oder Sorbit bei der Perjodsäure-Spaltung 10 Oxydationsäquivalente, 1 Molekül Glycerin dagegen nur 4 benötigt, so ist der durch die Hexite verursachte Fehler sehr groß. Diese müssen also unter allen Umständen so vollständig wie möglich entfernt werden. Dabei verläuft die Reaktion zwischen Mannit und Perjodsäure quantitativ. Bei einem Versuch mit 6,25 g Mannit wurden 6,30 g (Fehler + 0,8%), bei einem 2. Versuch mit 12,50 g Mannit sogar 12,50 g (Fehler 0,0%) wiedergefunden.

Die Hexite bilden nun aber gleich den Zuckern Verbindungen mit Metallen, z. B. mit Erdalkalien, die meist ziemlich schwer löslich sind. Es lag nahe, das Baryt-Verfahren, das sich bis jetzt recht gut bewährt hatte, auch zur Abtrennung der Zuckeralkohole zu verwenden. Die Versuche konnten allerdings nur mit Mannit.durchgeführt werden, da Sorbit nicht zu erhalten war. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß sich dieser wesentlich anders verhält.

Es wurden deshalb dem Modellwein zunächst 1 g Glucose, 3 g Fructose, 5 g Saccharose und 15,46 Mannit im Liter zugesetzt. Da es sich darum handelte, den durch den letzteren entstehenden Fehler festzustellen, wurde kein Glycerin zugegeben und das Ergebnis als „Glycerin" berechnet. Man fand 2,70, 5,50, 3,16, 3,48 g/Liter Glycerin.

Es wird also wohl der größte Teil des Mannits ausgefällt, ein immerhin noch beträchtlicher Anteil bleibt aber in Lösung und täuscht Glycerin vor. Offenbar ist die Löslichkeit der Mannit-Barium-Verbindung in Alkohol noch zu groß.

Nun wurde versucht, durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln eine schärfere Trennung des Mannits von Glycerin zu erzielen. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen wurden mit einem Gemisch aus 3 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther brauchbare Ergebnisse erzielt (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5. *Glycerin-Bestimmung im Modellwein mit 1 g Glucose, 3 g Fructose, 5 g Saccharose und 3 g Mannit im Liter. Alkohol-Äther* 3 : 1.

Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %
20,47	20,59	+ 0,6
20,47	20,77	+ 1,5
20,47	20,54	+ 0,3
20,47	20,77	+ 1,5

Bei einem nicht allzu hohen Gehalt an Hexiten dürfte somit wohl eine einwandfreie Glycerinbestimmung möglich sein. Damit wäre diese Arbeitsweise für normale Weine brauchbar, da diese weder Sorbit noch Mannit in nennenswerten Mengen enthalten.

Noch besser als das Alkohol-Äthergemisch bewährten sich Aceton allein oder Gemische desselben mit Äthyl- oder Methylalkohol. Die Mittel sind bereits von Th. v. Fellenberg[1] für die Glycerinbestimmung empfohlen worden.

Tabelle 6. *Vergleich der Wirkung verschiedener Lösungsmittel.*

Versuche	Lösungsmittel	g/L Glycerin berechnet	g/L Glycerin gefunden	Differenz %
A	Äther-Alkohol 1 : 3	0,0	4,02	—
		0,0	3,84	—
	Aceton	0,0	2,52	—
		0,0	2,29	—
B	Aceton	11,9	11,47	—3,5
		11,9	11,36	—4,5
	Aceton-Alkohol 8 : 1	11,9	11,70	—1,7
		11,9	11,70	—1,7
C	Aceton	14,06	13,50	—3,9
		14,06	13,55	—3,9
	Aceton-Methanol 8 : 1	14,06	13,60	—1,2
		14,06	13,80	—1,8
D	Aceton	5,52	5,61	—1,6
		5,52	5,57	+0,9
		5,52	5,57	+0,9

Die Versuche A (Tab. 6) sind mit einer 10%igen Lösung von Mannit in Wasser (also ohne Glycerin) ausgeführt. Bei der hohen Mannitkonzentration von 100 g/Liter war an eine vollständige Entfernung des Hexits kaum zu denken. Immerhin erkennt man, daß von Aceton bedeutend weniger des störenden Polyalkohols in Lösung gehalten wird als von dem Äther-Alkoholgemisch. (Der in Lösung verbliebene Mannit ist als Glycerin berechnet.) Durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol ließen sich diese Ergebnisse noch verbessern.

Die sonstigen Bestandteile des Weines, wie Säuren usw. wirken sich auf das Lösungsvermögen des Acetons nicht aus, wie ein Versuch mit Modellwein zeigte, der unter ähnlichen Bedingungen, d. h. mit 10% Mannitgehalt, durchgeführt wurde. Die in Lösung gebliebenen Anteile des Polyalkohols entsprachen, auf Glycerin umgerechnet, mit 2,15 und 2,01 g/Liter, ziemlich genau den oben angegebenen Werten. Demnach besitzt Aceton entschiedene Vorteile gegenüber dem Gemisch aus Alkohol-Äther und dürfte am besten als Extraktionsmittel geeignet sein.

Zu den Versuchen B diente der Modellwein, dem neben Mannit (1,5 g/Liter) auch eine bekannte Menge Glycerin zugesetzt wurde. Wie

[1] Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **34**, 344 (1943).

sich aus den in der Tab. 6 zusammengestellten Werten ergibt, wurde etwas zu wenig Glycerin gefunden, der Fehler hielt sich aber in erträglichen Grenzen.

Die Bestimmung des Glycerins spielt vor allem bei der Beurteilung von Dessertweinen (Süßweinen) eine wichtige Rolle, bei denen es sich oft um die Feststellung handelt, ob das Erzeugnis wirklich eine Gärung durchgemacht hat oder nur aus Most und Alkohol zusammengemischt wurde. Diese Weine enthalten mehr oder weniger große Mengen von Invertzucker, daneben auch etwas Saccharose. Letztere wird auch gelegentlich zur Verfälschung zugesetzt. In den Versuchen C (Tab. 6) wurde geprüft, wie sich Aceton bzw. ein Gemisch von Aceton mit Methanol als Extraktionsmittel in diesen Fällen bewährt.

Hierzu wurde der Modellwein durch Zugabe von 50 g Invertzucker und 5 g Saccharose zu 1 Liter in einen „Dessertwein" verwandelt. Als Invertzucker benützte man einen handelsüblichen, praktisch vollständig invertierten Kunsthonig. Die Bestimmung erfolgte in der üblichen Weise unter Verwendung von 1,3 g Bariumhydroxyd.

Der bei Verwendung von reinem Aceton auftretende Fehler von 3,9% hält sich größenordnungsmäßig an die früher beobachteten Differenzen. Der Zuckerzusatz scheint sich demnach nicht wesentlich auszuwirken.

Bei einem Versuch mit einem Gemisch aus Aceton und Methanol im Verhältnis 8 : 1 erhöhte man den Invertzuckergehalt des Modellweines auf 150 g/Liter, also auf das dreifache. Trotzdem waren hier die Ergebnisse gegenüber den mit reinem Aceton erzielten noch etwas besser, wie aus der Tab. 6 hervorgeht.

In den Versuchen D (Tab. 6) schließlich prüfte man noch den Einfluß großer Mengen von Saccharose und setzte zu diesem Zweck dem Modellwein 166 g/Liter Rohrzucker, 1 g Glucose, 3 g Fructose und 6,11 g Mannit zu. Als Lösungsmittel diente Aceton.

Trotz des ungewöhnlichen hohen Saccharosegehaltes, der in Wirklichkeit wohl niemals vorkommen dürfte, ist die Glycerinbestimmung einwandfrei durchzuführen. Es ist allerdings etwas Zucker oder Mannit gelöst, die Mengen sind aber so gering, daß der Fehler innerhalb der zulässigen Grenzen bleibt.

Es ist demnach das reine Aceton am besten zur Extraktion des Glycerins aus dem Barium-Niederschlag zu verwenden, unter der Voraussetzung allerdings, daß nicht Weine mit ungewöhnlich hohem Gehalt an Hexiten (Sorbit oder Mannit) vorliegen.

Eine andere Art der Trennung des Glycerins von den Zuckern wurde, wie eingangs erwähnt, sowohl von P. Fleury und M. Fatome[1] wie auch von G. Hoepe[2] an-

[1] Fleury, P., u. M. Fatome: J. Pharm. Chim. **21**, 247 (1935); Ann. Fermentat. **1**, 285 (1935); Fatome, M.: Ann. Fermentat. **1**, 291 (1935).

[2] Helv. Chim. Acta **26**, 1931 (1943).

gewendet, nämlich die Fällung mit Bleiacetat. G. Hoepe hatte dabei festgestellt, daß das Bariumhydroxydverfahren, allerdings in etwas anderer Ausführungsweise, keine befriedigenden Ergebnisse liefert.

Nun ist zwar schon durch die oben beschriebenen eigenen Versuche, vor allem auch durch diejenigen mit den stark zuckerhaltigen Modell-Dessertweinen nachgewiesen, daß Glucose, Fructose und Saccharose mindestens von Bariumhydroxyd quantitativ gefällt werden. Es erschien aber doch zweckmäßig, auch Bleiacetat zu versuchen, um zu sehen, ob sich dadurch vielleicht andere Vorteile erreichen ließen.

Hierzu wurden zunächst 5 ml Modellwein, enthaltend 1 g Glucose, 3 g Fructose, 5 g Saccharose und 13,25 g Glycerin im Liter mit 5 g Bleiacetat und 5 g Kaliumhydroxyd versetzt und 15 min auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf kühlte man ab und füllte mit absolutem Alkohol auf 50 ml auf. Nach 20stündigem Stehenlassen wurde filtriert. 25 ml des Filtrates versetzte man mit 25 ml Wasser, säuerte mit 15%iger Schwefelsäure schwach an und dampfte den Alkohol vorsichtig ab. Nach Überführung in einen 50 ml-Meßkolben wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Glycerin-Bestimmung in der gewohnten Weise durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in der Tab. 7 unter E.

Tabelle 7. *Glycerin-Bestimmung in Modellwein bei Fällung mit Plumbit.*

Versuche	Glycerin berechnet g/L	Glycerin gefunden g/L	Differenz %
E	13,25	13,73	+ 3,7
	13,25	14,89	+ 12,3
F	11,9	10,7	— 10,0
	11,9	10,9	— 8,4

Die Versuche F wurden mit einem Modellwein durchgeführt, der 1 g Glucose, 3 g Fructose, 5 g Saccharose, 1,5 g Mannit und 11,9 g Glycerin im Liter enthielt, wobei man aber diesmal nur 3 g Bleiacetat mit 1 g Natriumhydroxyd verwandte. Als Lösungsmittel wurde Äther-Alkohol 1 : 3 benutzt.

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, sind die mit Bleiacetat erhaltenen Werte recht unregelmäßig. In mannitfreien Lösungen schwankt der Fehler zwischen 4% und 12%, ein Zeichen, daß offenbar Zucker in Lösung verblieben sind, die als Glycerin mitbestimmt werden. In Gegenwart von Mannit wird dagegen eigenartigerweise zu wenig Glycerin gefunden. Ein Grund ist hierfür nicht anzugeben, vielleicht wird es von dem ziemlich bedeutenden Niederschlag zurückgehalten. Nach alledem scheint das Bleiacetat nicht nur keine besonderen Vorteile vor dem Bariumhydroxyd zu bieten, sondern im Gegenteil bedeutend schlechter als dieses zu wirken.

Die Bestimmung des Glycerins im Wein mittels Perjodsäure.

Die im vorhergehenden beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß — wie auch aus den Arbeiten anderer Autoren zu entnehmen ist — das Glycerin in Wein mittels Perjodsäure nicht nur ebenso gut ermittelt werden kann, wie nach anderen bisher üblichen Verfahren, sondern daß diese Methode nicht unwesentliche Vorteile besitzt.

Es ist das einmal die einfache Arbeitsweise, die keinerlei besondere Apparatur verlangt, wie sie z. B. für die Ermittlung als Isopropyljodid mittels Jodwasserstoffs nach S. Zeisel, R. Fanto und M. J. Stritar benötigt wird, zum anderen der geringe Arbeitsaufwand, der zur Bestimmung

erforderlich ist. Das Perjodsäureverfahren ist in dieser Beziehung wohl sogar der Kalkmethode überlegen, da bei dieser mindestens ein sehr sorgfältiges Zerreiben und Vermengen des Trockenrückstandes von Calciumhydroxyd mit Alkohol nötig ist. Schließlich ist noch zu betonen, daß unter Einhaltung gewisser Bedingungen ausschließlich Glycerin und Butylenglycol erfaßt und ein Mitreagieren bzw. Mitbestimmtwerden anderer Stoffe mit Sicherheit vermieden wird. Nur bei solchen Erzeugnissen, die ungewöhnlich viel Hexite enthalten, tritt eine Störung ein. Da aber Weine mit derart hohem Gehalt an Mannit auf jeden Fall als im höchsten Maße fehlerhaft oder sogar als verdorben angesehen werden müssen, darf die Brauchbarkeit des Verfahrens nicht nach solchen Ausnahmen beurteilt werden, zumal auch die beiden Methoden der „Amtlichen Anweisung" in diesen Fällen versagen. Was den Gehalt von Äpfel- und Birnenwein an Sorbit anlangt, so dürfte dieser wohl nie so hoch sein, daß er störend in Erscheinung tritt.

Ein Fehler bei der Bestimmung des Glycerins mittels Perjodsäure tritt jedoch auf jeden Fall ein und zwar dadurch, daß auch das 2,3-Butylenglykol mitreagiert. Nun ist aber einmal dessen Menge nur sehr klein, auch im Verhältnis zum Glyceringehalt, zum anderen läßt sich Butylenglykol im Bedarfsfalle ohne besondere Schwierigkeiten für sich allein ermitteln und vom Glycerinwert abrechnen. Im allgemeinen wird das aber vermutlich überflüssig sein.

Dadurch, daß die Umsetzung des Glycerins mit Perjodsäure auch in großer Verdünnung stöchiometrisch verläuft, sind Fehlerquellen anderer Verfahren vermieden, bei denen die Reaktionen mehr oder weniger von den äußeren Bedingungen, der Konzentration, der Temperatur usw. abhängen.

Eine Hauptursache für die Fehler, die nicht nur bei der Perjodsäure-Methode, sondern bei vielen anderen Bestimmungsverfahren auftreten, scheint in der bis jetzt nicht genügend beachteten Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasser- bzw. Lösungsmitteldämpfen zu liegen. Es kann nicht genug betont werden, daß der Erfolg der Ermittlung weitgehend vom mehr oder weniger vorsichtigen Eindampfen abhängt. Auf keinen Fall darf die glycerinhaltige Lösung zum Sieden kommen!

Unter Berücksichtigung der in den früheren Abschnitten beschriebenen Versuche läßt sich die Bestimmung des Glycerins in Wein mittels Perjodsäure in der folgenden Weise durchführen:

Man gibt in einen 50 ml-Meßkolben 1,3 g krystallisiertes Bariumhydroxyd, das man kurz vor dem Gebrauch fein zerrieben hat und setzt 5 ml Methanol zu. Nach 15 min läßt man 5 ml Wein zufließen und unter öfterem Umschwenken 2 Std stehen.

Dann gibt man unter dauerndem leichten Umschwenken kleine Portionen Aceton zu, damit der Niederschlag nicht zusammenbackt und füllt schließlich mit Aceton zur Marke auf. Nach gründlichem Umschütteln läßt man 12 Std absitzen.

Die überstehende Flüssigkeit filtriert man durch ein mit einem Uhrglas bedecktes Faltenfilter von 12,5 cm Durchmesser ab (Dauer der Filtration 10—15 sec), pipettiert sofort 25 ml des Filtrates (= 2,5 ml Wein) in ein weites Becherglas (Griffin-Becher) von 100 ml Inhalt und setzt 25 ml Wasser und 8—10 Tropfen 3 n Schwefelsäure zu. Auf einem schwach siedenden Wasserbad dampft man *vorsichtig* auf einer unter das Becherglas gelegten Pappscheibe auf ein Drittel des Volumens ein, ohne daß die Flüssigkeit zum Sieden kommt (man vermeide, daß aus der Flüssigkeit Gasblasen aufsteigen !). Dann spült man quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

10 ml der Flüssigkeit (= 0,5 ml Wein) werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml 0,1 n Perjodsäure-Lösung (Herstellung vgl. S. 26) versetzt und nach kurzem Umschwenken 15 min stehen gelassen. Darauf gibt man 10 ml einer 8%igen Natriumbicarbonatlösung zu und spült den Hals des Kolbens vorsichtig mit 50 ml Wasser ab. Nun setzt man 2 g Kaliumjodid zu und läßt nach kurzem Umschwenken 5 min stehen. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit 0,05 n Natriumarsenitlösung nach Treadwell. Die verbrauchte Menge wird von einem unter denselben Bedingungen angestellten Blindversuch abgezogen.

1 ml 0,05 n $NaAsO_2$-Lösung entspricht 1,15 mg Glycerin.

Die Titration kann auch mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung durchgeführt werden. Hierzu gibt man nach der Oxydation des Glycerins 50 ml Wasser und 2 g Kaliumjodid und, wenn sich das letztere gelöst hat, 10 ml n-Schwefelsäure zu. Nach 5 min kann das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert werden. Die verbrauchte Menge an dieser wird von einem unter den gleichen Bedingungen angestellten Blindversuch abgezogen. Die Differenz wird als vom Glycerin verbrauchte Perjodsäure in Rechnung gesetzt.

1 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung entspricht 2,3 mg Glycerin.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Glycerins in Wein mittels Perjodsäure läßt sich auf verhältnismäßig einfache Weise durchführen und bietet gegenüber den Methoden der „Amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines" entschiedene Vorteile. Als besonders exakt arbeitendes Verfahren hat sich die Arbeitsweise von M. Fleury und P. Fatome erwiesen, die in einigen Punkten noch vereinfacht werden konnte. Störende Substanzen wie Oxysäuren und Zucker lassen sich mittels Bariumhydroxyds ohne Schwierigkeiten quantitativ abtrennen. Auch die Zuckeralkohole (Hexite) können auf diese Weise entfernt werden, falls sie nicht in ungewöhnlich großer Menge vorhanden sind. Glycerinverluste treten sehr leicht beim Abdampfen dann ein, wenn die Lösung unmittelbar auf dem Wasserbad erhitzt wird. Es ist deshalb darauf zu achten, daß das Einengen langsam unter Vermeiden des Siedens geschieht.

Priv. Doz. Dr. H. Thaler, München 23, Kraepelinstr. 2.

Chemische Güteprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials auf vervollkommneter Grundlage.

Von
PAUL FUCHS.

(Eingegangen am 30. Dezember 1949.)

I. Notwendigkeit der Erweiterung des bisherigen Untersuchungs-Verfahrens.

Für die Qualitätsprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials, wie Gärfutter, Sauergemüse und dergleichen begnügte man sich bisher neben der Beurteilung der äußeren Beschaffenheit (Aussehen, Erhaltungszustand, Geruch, Geschmack) in chemischer Hinsicht meist mit der quantitativen Bestimmung der *Gärungssäuren* (in der Hauptsache Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure) und der Feststellung des p_H-*Wertes*. — Näher betrachtet bieten diese Daten jedoch für eine sichere Beurteilung gesäuerten Pflanzenmaterials *keine ausreichende Grundlage*, denn sie können (selbst rein chemisch gesehen) den erstrebten Einblick in den Verlauf der Säuerung und den mit ihr verbundenen Nährstoffverlust (Kohlenhydrat- und Eiweißabbau) u. a. nur unter der Voraussetzung geben, daß die analysierten Säuren ihre Entstehung sowohl, wie auch ihre mehr oder weniger weitgehende Bindung an Basen (hauptsächlich NH_4OH) lediglich den Gärungsvorgängen selbst verdanken. In der Praxis unterliegen die Säuren nach Menge, Art und Bindungsweise oftmals aber auch *äußerer* Beeinflussung (siehe Abschn. II). Vornehmlich der p_H-Wert kann daher seine sowieso bedingte Eigenschaft als eindeutiges Kennzeichen für Gärungsverlauf und Qualität des Erzeugnisses besonders merklich verlieren, und es macht sich grundsätzlich eine *Erweiterung des üblichen chemischen Analysenverfahrens* in mehrfacher Hinsicht notwendig. Vor der Behandlung diesbezüglicher Einzelheiten muß auf die äußeren Umstände näher eingegangen werden, die den p_H-Wert beeinflussen.

II. Der p_H*-Wert und seine Abhängigkeit von äußeren Faktoren.*

1. Wenn, wie neuerdings in steigendem Maße bei der Herstellung von Gärfutter und dergleichen, Fremdsäuren als Sicherungszusätze angewandt werden, vorwiegend freie Ameisensäure, so wird der p_H-Wert herabgesetzt gegenüber seinem eigentlichen, d. h. dem Gärungsverlauf allein entsprechenden Betrage.

Modellversuch: Der wäßrige Extrakt 1 : 10 eines guten Gärfutters mit 0,22% Essigsäure, 0,02% Buttersäure und 2,69% Milchsäure zeigte den p_H-Wert 4,02. Nach Zusatz von Ameisensäure entsprechend der als Sicherungszusatz üblichen Menge (etwa 0,2% des Gärfutters) ergab sich der Wert 3,91. Eine solche p_H-Depression kann die Deutung des Analysenbefundes vor allem bei anormal verlaufener

Gärung erschweren, wie sie etwa infolge zu weit gegangener Abwelkung oder zu geringer Anfeuchtung des zur Einsäuerung gelangten Grünmaterials eintritt.

2. Eine sehr merkliche (besonders auch für die Probenahme wichtige!) Beeinflussung des eigentlichen p_H-Wertes kann ferner durch Einwirkung der freien Gärungssäuren auf das Wandungsmaterial der verwendeten Behälter stattfinden, in geringem Maße mitunter bereits der Siloanlage, weit stärker aber, wenn die Untersuchungsproben in Eisenblech- oder anderen Metallgefäßen versandt und bis zur Analyse aufbewahrt werden. Fehlt ein korrosionsverhindernder Schutzüberzug im Probegefäß, oder ist er infolge längeren Gebrauches, Beschädigung u. a. teilweise oder ganz von der Wandung abgelöst, so wird der p_H-Wert durch einsetzende Bindung der freien Säuren, beispielsweise an Fe, mit der Berührungszeit über den eigentlichen Betrag hinaus ansteigen.

Beispiel: Von 2 Proben des vorstehend erwähnten, in Glas befindlichen Gärfutters wurde die eine $3\frac{1}{2}$ Tage in Glas, die andere ebenso lange in einer schon viel gebrauchten Eisenblechdose gut verschlossen und festgedrückt aufbewahrt. Nach Öffnen der Behälter zeigte die 1. Probe den fast unveränderten p_H-Wert 4,06, während die (schwarzgrün verfärbten) Außenpartien der 2. Probe (von etwa 3 mm Tiefe) den Wert 4,48 aufwiesen! Auch die inneren, nicht sichtbar verfärbten Schichten, bei deren Entnahme nur einige wenige dunkle Teile miterfaßt wurden, besaßen den gegenüber dem ursprünglichen merklich höheren p_H-Wert 4,27! — In Übereinstimmung damit trat Reaktion auf Fe bei der in Glas aufbewahrten Probe nur äußerst schwach, in der anderen dagegen *sehr stark* auf[1].

III. Erweiterte Gärfutter-Analyse.

Die nach dem Vorangegangenen zur Gewinnung einer sicheren Beurteilungsgrundlage für gesäuertes Pflanzenmaterial notwendige Erweiterung des chemischen Untersuchungsverfahrens muß hauptsächlich in 3 Richtungen erfolgen:

1. Mit den Hauptgärungssäuren Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure ist *regelmäßig* auch die *Ameisensäure* zu bestimmen, die (bei der Gärung selbst meist nur in untergeordneter Menge entstehend) bei ihrer Verwendung als Sicherungszusatz das nach bisher üblichem Verfahren gewonnene Analysenbild in mehrfacher Hinsicht erheblich verfälschen kann (vgl. näheres im folgenden Abschnitt unter a).

2. Neben die Bestimmung der Säuren muß weiter ergänzend *regelmäßig* diejenige des *säuregebundenen* NH_3 treten, die bisher noch keinen festen Platz in der Gärfutteranalyse gefunden hat, da der p_H-Wert meist als eindeutig galt.

3. Zur Kontrolle des p_H-Wertes ist stets eine Prüfung des Untersuchungsmaterials auf *gelöste Fremdmetalle*, d. h. hier vornehmlich

[1] Sogar Proben in Blechbüchsen mit anscheinend unversehrtem Lacküberzug auf der Innenwandung wiesen mitunter hohen Fe-Gehalt auf. Es zeigte sich in solchen Fällen, daß die Lackierung stellenweise mürbe und porös war und sich beim Reinigen der Gefäße dort leicht ablöste.

auf Fe, erforderlich (das in beiden Oxydationsstufen vorhanden sein kann).

Der analytische Wert der unter 1. und 2. genannten Bestimmungen wird gesteigert durch den Umstand, daß sich aus ihrer Kombination eine Beziehung zwischen NH_3-gebundenem Säureanteil und p_H-Wert ergibt, deren Störung auf Beeinflussung des letzteren durch besondere *äußere* Umstände aufmerksam macht (näheres Abschnitt IV).

Ausführung der vervollkommneten Gärfutteranalyse.

a) Bestimmung der Gärungssäuren, einschließlich der Ameisensäure.

Die bei Gegenwart von Ameisensäure bis vor kurzem noch umständliche und schwierige Analysenmethodik ist in letzter Zeit wesentlich vereinfacht und zu einem Schnellverfahren ausgestaltet worden[1]. Die Bestimmung der Ameisensäure geschieht hiernach durch Titration mit Permanganat in *neutraler* Lösung. Sie kann leicht in den Gang der Bestimmung der Hauptgärungssäuren eingefügt werden und ermöglicht erst die exakte Erfassung der letzteren, insbesondere der für die Beurteilung pflanzlichen Gärmaterials sehr wichtigen *Buttersäure*, die bei Gegenwart beträchtlicherer Ameisensäuremengen auf andere Art nur gänzlich unzureichend bestimmt werden kann (vgl. hierzu das Beispiel a. a. O.). Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure werden neben der Ameisensäure durch vereinfachte *indirekte Analyse* bestimmt (fraktionierte Destillation mit Wasserdampf, indirekte Titration mit 0,05 n Natronlauge und formelmäßige Berechnung der Einzelsäuren), worüber an anderer Stelle Ausführliches mitgeteilt worden ist[2], so daß wegen aller näheren Einzelheiten auf diese Darstellung verwiesen werden kann.

b) Ammoniak-Bestimmung.

Um jede Möglichkeit einer Abspaltung von NH_3 aus unversehrtem Eiweiß oder ähnlichen Wertbestandteilen zu vermeiden, wird das säuregebundene NH_3 mit der *nur gerade nötigen* Menge Alkali freigemacht und übergetrieben.

Zur Feststellung dieser Menge werden zunächst 20 ml des wäßrigen Gärmaterialextraktes 1 : 10 in einer Porzellanschale mit Phenolphthalein und darauf kalt mit soviel 0,05 n Natronlauge versetzt, daß gerade deutliche Rosafärbung eintritt. Nach kurzem Kochen wird die möglichst heiße Flüssigkeit mit der 0,05 n Natronlauge bis zur erneut auftretenden deutlichen Rosafärbung weitertitriert und wieder aufgekocht. Dies wird nötigenfalls wiederholt, bis die Rosafärbung nach dem Aufkochen bestehen bleibt, wodurch das säuregebundene NH_3 mit Sicherheit gerade freigesetzt worden ist, ohne daß jemals OH'-Überschuß auftreten konnte.

Zur NH_3-Destillation selbst werden 200 ml Extrakt mit dem der verbrauchten Menge 0,05 n Natronlauge gleichen Volumen 0,5 n Natronlauge in einen mit Destillationsaufsatz versehenen 500 ml-Rundkolben gegeben und bis auf einen Rest von etwa 50 ml in abgemessen vorgelegte 0,5 n Schwefelsäure abdestilliert, worauf der Säureüberschuß mit 0,25 n Natronlauge zurücktitriert wird. Für die Ergebnisse der Untersuchung ist es unerheblich, ob es sich bei der unter diesen Umständen übergehenden Base ausschließlich um das vorher säuregebundene NH_3 handelt, oder ob darin auch kleinere Mengen anderer Stoffe, z. B. flüchtige Amine u. ä. mit einbegriffen sind.

---

[1] Vgl. hierzu P. FUCHS: Diese Z. **126**, 289 (1943).

[2] P. FUCHS: Chem.-Ztg. **67**, 163 (1944).

In der folgenden Übersichtstabelle 1, deren Anordnungsprinzip bald ersichtlich werden wird, sind für eine größere Reihe von Gärfutterproben die auf die angedeutete Weise gefundenen Säure- und Ammoniakgehalte mit den gemessenen p_H-Werten zusammengestellt.

Tabelle 1. *Übersicht.*

Nr.	Art des Gärfutters	%-Gehalt des Gärfutters an					p_H	Sicherungszusatz
		Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Milchsäure	Ammoniak		
1	Kartoffeln	—	0,572	0,088	3,047	0,0096	3,75	
2	Rüben + Kartoffelkraut	—	0,488	0,016	2,618	0,0213	3,84	
3	Rübenblatt + Köpfe	0,037	0,575	0,150	2,623	0,0430	3,87	
4	Kleegras	—	0,217	0,021	2,696	0,0234	4,02	
5	Stoppelklee + Rübenblatt	0,068	0,179	—	0,909	0,0117	4,10	Ameisensäure
6	Rübenblatt	0,048	0,137	0,013	1,448	0,0213	4,61	
7	Kraut	—	0,459	0,060	2,092	0,0410	4,31	
8	unbekannt	—	1,642	0,126	1,692	0,0660	4,72	
9	Rübenblatt	—	0,382	0,025	1,162	0,0405	4,16	
10	Grummet	0,078	0,604	0,036	2,675	0,0873	4,37	Ameisensäure
11	Stoppelklee + Grummet	0,034	0,624	0,041	2,968	0,0958	4,57	
12	Klee, 1. Schnitt	0,017	0,891	0,665	0,695	0,0703	4,81	Ameisensäure
13	Stoppelklee	—	0,994	0,417	2,528	0,1260	4,75	
14	Klee	0,041	1,124	0,273	1,172	0,0941	4,75	Ameisensäure
15	Rübenblatt + Klee	0,037	0,952	0,034	0,863	0,0703	4,55	Ameisensäure
16	Rübenblatt + Senf + Stoppelklee	0,177	0,704	0,110	2,121	0,1090	4,41	Ameisensäure
17	Erbse, Gerste, Hafer	0,109	0,567	0,514	1,799	0,106	4,20	Ameisensäure
18	Rotklee	0,035	1,022	0,121	1,839	0,142	4,70	
19	Rübenblatt	—	0,728	0,024	0,992	0,083	5,28	
20	Wintermischling	0,163	0,771	1,051	1,742	0,187	4,67	Ameisensäure
21	unbekannt	—	1.489	1,395	0,454	0,192	5,13	
22	unbekannt	0,136	1,531	0,585	0,893	0,198	5,23	
23	Mischung + Stoppelklee	0,048	0,453	0,089	0,950	0,0937	5,06	Ameisensäure
24	unbekannt	0,034	1,399	1,436	0,393	0,219	5,20	
25	Stingelkraut	—	0,266	0,153	0,331	0,0737	7,67	

IV. Beziehung zwischen NH_3-gebundenem Gärungssäurenanteil und p_H-Wert.

Zur Erkennung des Zusammenhanges zwischen NH_3-gebundenem Säureanteil und p_H-Wert werden die NH_3- und Säuremengen in *chemischem Maße* ausgedrückt, und zwar in zweckmäßiger Anpassung an die bei der Säureanalyse gefundenen Titrationswerte (ml 0,05 n-Natronlauge) in 1/20 Millival je 100 g Substanz

$$\left(\text{abgekürzte Schreibweise } \frac{\text{mval}}{20}/100\,\text{g}\right)^1.$$

[1] Dazu sind die einzelnen Prozentgehalte durch die betr. 1/20 Äquivalentgewichte zu dividieren, also für Ameisensäure durch 0,002301, für Essigsäure durch 0,003002, für Buttersäure durch 0,004403, für Milchsäure durch 0,004503 und für Ammoniak durch 0,0008516.

Beispiel: *Gärfutter Nr. 10.*

	Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Milchsäure	NH_3	Gesamtsäure	$\frac{NH_3}{\text{Gesamtsäure}}$
Prozent	0,078	0,604	0,036	2,675	0,0873		
$\frac{\text{mval}}{20}$ /100 g	33,9	201,2	8,2	594,0	102,5	837,3	0,1224

$\frac{NH_3}{\text{Ges.-Säure}} = 0{,}1224$ bedeutet, daß *chemisch wertmäßig* das Ammoniak den Bruchteil 0,1224 von der Gesamtsäure ausmacht, oder in anderer Ausdrucksweise, daß 12,24% der Gesamtsäure an NH_3 gebunden sind.

So ergibt sich die (zur Raumersparnis abgekürzte) Tab. 2 der, wie nun ersichtlich wird, nach steigendem, an NH_3 gebundenen Gesamtsäureanteil (Spalte 6) geordneten Proben.

Tabelle 2 (gekürzt).

Nr.	Gefäß-Material	Art des Gärfutters	$\frac{\text{mval}}{20}$ /100 g Ges.-Säure	$\frac{\text{mval}}{20}$ /100 g NH_3	% der Gesamtsäure an NH_3 gebunden	p_H
1	G	Kartoffeln	887,2	11,25	1,27	3,75
4	G	Kleegras	675,8	27,5	4,07	4,02
8	E. B	unbekannt	951,3	77,5	8,15	*4,72
10	E. B	Grummet	837,3	102,5	12,24	4,37
13	E. B	Stoppelklee	987,2	147,5	14,94	*4,75
15	E. B	Rübenblatt+Klee	532,6	82,5	15,49	4,55
17	G	Erbse, Gerste, Hafer	752,5	125,0	16,61	*4,20
18	G	Rotklee	791,1	166,1	17,90	4,70
19	E. B	Rübenblatt	468,3	97,5	20,82	*5,28
21	G	unbekannt	913,6	225,0	24,60	5,13
25	E. B	Stingelkraut	196,8	86,5	44,00	7,67

Zeichenerklärung: G = Glas, E. B = Eisenblech, * = störende Werte.

Es zeigt sich, daß NH_3-gebundener Gesamtsäureanteil und p_H-Wert unabhängig von der Art des Gärfutters und der Gesamtsäure- oder NH_3-Menge im großen und ganzen gleichlaufend ansteigen. Die gegenüber einem theoretisch glatten Verlauf vorhandenen Störungen (*) haben ihre Ursache (außer in etwaiger natürlicher Bindung der Säuren auch an andere Basen als NH_4OH und in gelegentlichen unkontrollierbaren Einflüssen) vermutungsweise vor allem in der oben erwähnten *Einwirkung der Säuren auf das Gefäßmaterial* und vielleicht auch in der Wirkung etwaiger Sicherungszusätze an Ameisensäure. In der Tat läßt eine Zerlegung der Tab. 2 in entsprechende Teile, nämlich Gruppe I: Gärfutterproben in Glas (siehe Tab. 3, I) und Gruppe II: Gärfutterproben in Eisenblech (siehe Tab. 3, II), derartige Zusammenhänge deutlich erkennen.

Tabelle 3.

Nr.	Art des Gärfutters	$\frac{\text{mval}}{20}$ /100 g Gesamtsäure	% der Gesamtsäure an NH_3 gebunden	p_H
	I. Gärfutterproben in *Glas*.			
1	Kartoffeln	887,2	1,27	K. P 3,75
3	Rübenblatt+Köpfe	824,3	3,64	K. P 3,87
4	Kleegras	675,8	4,07	K. P 4,02
6	Rübenblatt	391,1	6,39	z. h 4,61
9	Rübenblatt	391,1	12,15	z. n 4,16
12	Klee, 1. Schnitt	609,5	13,54	z. h 4,81
14	Klee	714,5	15,47	K. P 4,75
17	Erbse, Gerste, Hafer	752,5	16,61	z. n 4,20
18	Rotklee	791,1	17,90	K. P 4,70
20	Wintermischling	953,2	23,08	z. n 4,67
21	unbekannt	913,6	24,60	K. P 5,13
	II. Gärfutterproben in *Eisenblech*.			
2	Rüben+Kartoffelkraut	747,6	3,34	K. P 3,84
5	Rübenblatt+Stoppelklee	291,1	4,72	z. h 4,10
7	Kraut	631,1	7,45	z. h 4,31
8	unbekannt	951,3	8,15	z. h 4,72
10	Grummet	837,3	12,24	K. P 4,37
11	Stoppelklee+Grummet	891,1	12,62	z. h 4,57
13	Stoppelklee	987,2	14,94	z. h 4,75
15	Rübenblatt+Klee	532,6	15,49	K. P 4,55
16	Rübenblatt+Senf+Stoppelklee	807,4	15,79	z. n 4,41
19	Rübenblatt	468,3	20,82	z. h 5,28
22	unbekannt	900,3	25,82	K. P 5,23
23	Mischung+Stoppelklee	403,0	27,30	z. n 5,06
24	unbekannt	894,2	28,80	z. n 5,20
25	Stingelkraut	196,8	44,00	z. h 7,67

Zeichenerklärung: K. P = Kurvenpunkt, z. h = zu hoch, z. n = zu niedrig.

Graphisch läßt sich die *normale* Abhängigkeit des p_H-Wertes vom NH_3-gebundenen Säureanteil im gemessenen Bereich mit genügender Annäherung durch eine Gerade darstellen von der Gleichung

$$p_H \text{ norm} = 3{,}6 + 0{,}0653 \cdot NH_3\text{-gebundener Säureanteil.}$$

Es liegt in der Natur des Untersuchungsmaterials, daß die erhaltenen Kurvenpunkte eine gewisse Streuung aufweisen.

a) Gärfutterproben in *Glas* (Normalverhältnisse).

6 von den 11 Wertpaaren (Spalten 4 und 5) der Gruppe I erfüllen die lineare Abhängigkeit gut, d. h. mit einer Abweichung von höchstens $\pm 0{,}1$ im p_H-Wert; sie sind mit K. P (= Kurvenpunkt) bezeichnet. 2 der übrigen Punkte fallen mit zu hohen p_H-Werten (z. h) stärker nach oben, 3 mit zu niedrigen (z. n) nach unten aus der Geraden heraus.

Bemerkenswert ist hierbei, daß 2 der 3 letztgenannten Punkte Gärfuttern entsprechen, die Ameisensäure als Sicherungszusatz erhalten hatten.

b) Gärfutter in *Eisenblech*.

Hier ergeben sich von den normalen abweichende Verhältnisse: Von den Wertpaaren der 14 in (bereits oft gebrauchten) Eisenblechdosen befindlichen Gärfutterproben der Gruppe II erfüllen nur 4 die durch die Gruppe I definierte lineare Abhängigkeit (2 derselben befanden sich in gut vermessingten Gefäßen). 7 *Punkte fallen nach oben aus der Funktionsgeraden heraus*, entsprechend *zu hohen* p_H-Werten, woran sich mit Deutlichkeit die Wirkung des Angriffs der Gärungssäuren auf das Eisenblech der Aufbewahrungsgefäße zeigt. Die restlichen 3 Punkte liegen *unterhalb* der Geraden, und wiederum entsprechen 2 davon Gärfuttern mit Ameisensäure als Sicherungszusatz. Beim Gärfutter Nr. 25 sind die an sich schon sehr geringen Mengen der entstandenen Gärungssäuren durch den Eisenangriff offenbar so weitgehend neutralisiert worden, daß in der weiteren Verweilzeit der Proben bis zur Analyse Eiweißabbau bis zur alkalischen Reaktion ($p_H = 7{,}67$) eintreten konnte.

Grundsätzlich muß sich die durch Säurebindung an Metall bewirkte Erhöhung der p_H-Werte auch durch Vergleich von *Einzel*proben aus beiden Gruppen zeigen lassen, vorausgesetzt, daß sich solche Vergleichspaare finden lassen, deren Partner sich nach Art und Menge der Säuren sowie nach NH_3 gebundenem Anteil davon genügend ähneln, wie es bei den Paaren Nr. 9; 7 und Nr. 17; 16 der Fall ist.

Tabelle 4.

	NH_3-gebundene Säure	p_H
Nr. 9 in Glas	12,15%	4,16
7 in Eisenblech . . .	7,45%	4,31
Nr. 17 in Glas	16,61%	4,20
16 in Eisenblech . . .	15,79%	4,41

In jedem Paare zeigen die Proben in *Blech* sogar trotz geringeren Anteils an NH_3-gebundener Säure den *höheren* p_H-Wert.

Zusammenfassung.

Der im Vorstehenden als notwendig begründete Umfang der Erweiterung der chemischen Güteprüfung gesäuerten Pflanzenmaterials stellt nur das zu fordernde Minimum dar. Kurz zusammengefaßt ist hiernach die bisher übliche chemische Analyse zu ergänzen:

1. durch grundsätzliche Bestimmung der Ameisensäure, da nur mit dieser die Gärungssäuren, vor allem der für die Beurteilung von pflanzlichem Gärungsmaterial besonders wichtige Anteil an Buttersäure, exakt erfaßt werden können,

2. durch Prüfung auf nachträglich gelöste Fremdmetalle (insbesondere Fe, unter Umständen auch Zn), zur Erkennung einer etwaigen äußeren Beeinflussung des p_H-Wertes, die nachgewiesenermaßen möglich ist,

3. durch regelmäßige Bestimmung des säuregebundenen NH_3 zur Abschätzung des eingetretenen Eiweißabbaues und Berechnung des Valentverhältnisses $\frac{NH_3}{\text{Ges.-Säure}}$, das bei Gegenwart von Fremdmetallsalzen der Gärungssäuren anstelle des dadurch veränderten p_H-Wertes für die Beurteilung des Untersuchungsmaterials herangezogen werden kann.

Auf Grund einer aufgefundenen linearen Beziehung zwischen diesem Valentverhältnis und dem normalen, d. h. den reinen Gärungsvorgängen entsprechenden, p_H-Wert kann nämlich der letztere auch dann noch sehr angenähert festgestellt werden, wenn er infolge der Gegenwart nachträglich gelöster Fremdmetalle nicht direkt gemessen werden kann.

Für die NH_3-Bestimmung wird eine einfache, Eiweißverbindungen schonende Vorschrift gegeben.

4. In Zusammenhang mit Punkt 2 ergibt sich, daß auf einwandfreie Beschaffenheit der Behälter für Proben gesäuerten Pflanzenmaterials sorgfältig zu achten ist. Am besten eignen sich Glasgefäße, eventuell flüssigkeitsdicht imprägnierte Pappdosen; die Innenflächen von Metallbehältern müssen zuverlässigen Schutzanstrich gegen Säureangriff besitzen.

Weitere grundsätzliche, die Gärfutteranalyse fördernde Gesichtspunkte (Begriff und Bestimmung der *Trockensubstanz* betreffend) sollen bei späterer Gelegenheit behandelt werden.

Dr. Paul Fuchs, (10b) Böhlitz-Ehrenberg, August-Bebelstr. 18.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler.

Einen einfachen gasvolumetrischen Apparat, mit dem sich aber ziemlich genaue Ergebnisse erzielen lassen, beschreibt M. Emm. Pozzi-Escot[1]. Der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat setzt sich aus einem Meßrohr von 2 cm Weite und etwa 200 ml Inhalt, dem Niveaurohr und einem einfachen Reaktionsgefäß zusammen. Zwischen dem am oberen Ende des Meßrohres befindlichen Glas- oder Quetschhahn und dem Nullpunkt der Meßskala wird ein Raum von 20—25 ml freigelassen. Die Graduierung kann in Längen- oder Volumeneinheiten ausgeführt sein. Die Handhabung des Gerätes erfordert keine Erläuterung außer der, daß die in das Reaktionsgefäß gegebene Flüssigkeitsmenge, also z. B. Salzsäure für Kohlendioxydbestimmungen, dem im Meßrohr freigelassenen Volumen entsprechen oder dieses in bekannter Menge überschreiten muß. Die Eichung des Apparates erfolgt jeweils nach einer Reihe von Messungen unter gleichen Versuchsbedingungen mit einer Substanz entsprechender Zusammensetzung, wodurch auch die Umrechnung der Versuchsergebnisse auf Normalbedingungen entfällt. A. Eichler.

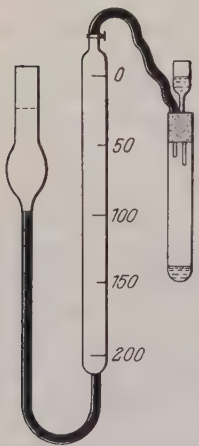


Abb. 1. Gasvolumetrischer Apparat nach M. Emm. Pozzi-Escot.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Ursula Feldmann. R. Lang. A. Trofimow. A. Eichler.

Ein empfindlicher Nachweis für Wasserstoffperoxyd kann nach M. Kohn[2] auf die Reaktion mit Kupferferricyanid begründet werden. Dieses setzt sich in natriumacetathaltiger Lösung mit Wasserstoffperoxyd augenblicklich zu braunem Kupferferrocyanid um. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch Zugabe von Calciumcarbonat gesteigert.

[1] Ann. Falsificat. et Fraudes **42**, 188 (1949).

[2] Analytica Chimica Acta **3**, 38 (1949).

Das Reagens wird hergestellt durch Mischen von 21 ml 0,1 m $CuSO_4 . 5 H_2O$-Lösung mit 10 ml 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 6 ml 15%iger Natriumacetatlösung und 20 ml Wasser.

Zum Nachweis im Reagensglas versetzt man 2—3 Tropfen des durchgeschüttelten Reagenses mit 10 ml Wasser, fügt etwas $CaCO_3$ zu, schüttelt wieder und teilt in Teile. Der erste Teil wird mit der Probe durchgeschüttelt und ½ Std vor Licht geschützt stehen gelassen. Der zweite Teil dient zum Vergleich. Am Auftreten der braunen Farbe können noch 2,5 γ H_2O_2 in 1 ml Wasser erkannt werden.

Für die Ausführung als Tüpfelreaktion benutzt man eine Mischung von 1,5 ml des acetathaltigen oder acetatfreien Reagenses mit 0,5 g $CaCO_3$. Braunfärbung tritt beim Aufbringen des Probetropfens sofort, oder, falls sehr kleine H_2O_2-Mengen zugegen sind, nach ¼stündiger Aufbewahrung im Dunkeln ein. 0,5 bis 1 γ H_2O_2 in einem Tropfen können auf diese Art erkannt werden.

Reduzierend wirkende Stoffe (SO_2, $SnCl_2$) geben die gleiche Reaktion.

Gelbes Zinkferricyanid wird durch Wasserstoffperoxyd in acetathaltiger Lösung in der Wärme zu weißem Zinkferrocyanid reduziert.

Ursula Feldmann.

Die für die Bestimmung von Natrium meist gebrauchten Uranylsalze sind heute nicht zugänglich. E. Bates und R. Belcher[1] überprüften deshalb einige andere in der Literatur empfohlene Reagenzien in bezug auf ihre Eignung zur Natriumbestimmung. Die von W. A. R. Wilkes[2] vorgeschlagene Fluoraluminiumsäure erwies sich für den praktischen Gebrauch als zu unempfindlich. Man gewinnt das Reagens durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Flußsäure, Versetzen der Lösung mit dem gleichen Volumen gesättigter Kupferacetatlösung zur Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration, Filtrieren und Mischen des Filtrates mit dem gleichen Volumen 50%igem Äthanol. Analog kann Fluoreisen(III)-säure hergestellt werden. Mit dem Aluminiumreagens beträgt die Nachweisgrenze 4 mg Natrium je ml, mit dem Eisenreagens sogar nur 10 mg/ml Natrium.

A. Barreto[3] empfahl Resorcinsulfonsäure als Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Natrium. Auch dieses Reagens ist aber nach den Versuchen von Bates und Belcher zu unempfindlich. Die geringste erfaßbare Menge beträgt 10 mg/ml Natrium in einer 2,5%igen Lösung des Natriumsalzes. Der Vorteil gegenüber dem Aluminiumreagens ist allerdings, daß Kalium, Magnesium und Lithium die Natriumbestimmung nicht stören.

F. E. Sheibley[4] fand im 6,8-Dichlorbenzoylharnstoff ein zur Natriumbestimmung geeignetes Reagens. Nach den Versuchen von Bates und Belcher reagiert eine mit wenig Kalilauge versetzte Lösung des Reagenses recht empfindlich mit Natriumsalz. Kleine Mengen Kaliumsalz geben aber ebenfalls Niederschläge, so daß der Wert des Fällungsmittels für die Natriumbestimmung gering ist. Ersatz der Kalilauge durch Lithiumhydroxydlösung macht das Verfahren nicht besser geeignet. Ursula Feldmann.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 405, 409, 412 (1949).
[2] Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**, 17 (1909).
[3] Rev. chim. ind. (Rio de Janeiro) **5**, 416 (1936).
[4] J. Org. Chemistry **9**, 414 (1938).

Über die polarographische Bestimmung von Na + K, Ca, Al, Ba, Pb und Zn im Glase berichtet V. Vandenbosch[1]. 250 mg Glaspulver löst man in 3 ml HF und 1 ml $HClO_4$ im Platintiegel und raucht im Luftbad ab, ohne die hinterbleibenden Perchlorate zu zersetzen. Man wiederholt das Abrauchen mit 1 ml $HClO_4$ und löst den Rückstand in 5 ml H_2O unter Zusatz von einigen Tropfen $HClO_4$. Durch Verdünnen der klaren Flüssigkeit auf 50 ml erhält man eine Stammlösung, von der aliquote Teile der polarographischen Analyse wie folgt unterworfen werden.

Ia. 10 ml der Stammlösung verdünnt man auf 20 ml und entnimmt hiervon 2 ml, die man in die trockene polarographische Zelle bringt. Man fügt 0,5 ml von möglichst frisch bereitetem Tetramethylammoniumhydroxyd zu und polarographiert zwischen — 1,7 und — 2,2 Volt mit einer Galvanometerempfindlichkeit von 5%. Man erhält die Stromstufe des Ba. Nach Verminderung der Empfindlichkeit auf etwa 1,5% steigert man die Spannung bis auf — 2,5 Volt, wobei eine Stromstufe erscheint, die den Alkalien + Calcium entspricht. Nun fügt man 0,1 ml H_3PO_4 zu, läßt den Niederschlag sich absetzen und polarographiert aufs neue, wobei die Stromstufe der Alkalien entsteht. Die Differenz der beiden letzten Stromstufen läßt auf den ungefähren Gehalt an Calcium schließen, der es erlaubt, die erforderliche Calciumkonzentration für die genaue Bestimmung dieses Elementes herzustellen (später folgend).

Ib. Zur Bestimmung von Zink und Blei verwendet man 4 ml von den nach Ia erhaltenen 20 ml. Man fügt 1 ml n NH_4Cl-Lösung zu, verjagt den Sauerstoff aus der Lösung durch einen 10 min währenden Kohlendioxydstrom und polarographiert zwischen — 0,7 und — 1,3 Volt bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 1,5 bis 5%; es erscheint die Stromstufe von Zink. Nach Zusatz von 1 Tropfen Methylrot (0,1%ig) leitet man 3 min lang Kohlendioxyd durch und polarographiert zwischen 0 und — 0,7 Volt. Man erhält die Stromstufe von Blei.

II. 20 ml der Stammlösung dienen zur genauen Bestimmung von Calcium nach dessen Abtrennung als Oxalat. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird tropfenweise mit einer siedendheißen 4%igen Lösung von Ammoniumoxalat gefällt, 1 min lang weiter gekocht und hierauf erkalten gelassen. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit 0,1%iger Ammoniumoxalatlösung und calciniert am Bunsenbrenner. Das so erhaltene $CaCO_3$ löst man in möglichst wenig Salzsäure und verdünnt soweit, daß die Calciumkonzentration niedriger als 80 mg CaO im l ist. Von dieser Lösung entnimmt man 4 ml, fügt 0,4 ml Tetramethylammoniumhydroxyd zu und polarographiert zwischen — 1,7 und — 2,5 Volt bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 5 bis 10%. Der Stromstufe von Calcium geht eventuell eine solche von Barium voran.

III. In 10 ml der Stammlösung bestimmt man Aluminium. Man fügt 1 Tropfen 0,1%iger Dimethylgelblösung zu, neutralisiert mit n Natronlauge bis zum beginnenden Farbwechsel und anschließend mit 0,05 n Lauge bis auf gelb. Dann fügt man 0,4 ml 0,05 n Salzsäure und noch 1 Tropfen

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 566 (1948).

Dimethylgelb zu und verdünnt auf 20 ml. Zu 4 ml dieser Lösung fügt man 1 ml n LiCl-Lösung und polarographiert zwischen — 1,4 und — 2 Volt. Der Stromstufe von Aluminium geht eine solche von Wasserstoff voran.

Aus der Lösung bleireicher Gläser scheidet man vor der Bestimmung von Ca, Ba, Zn und Al das Blei mit Hilfe von Schwefelwasserstoff ab. Gläser, die Bariumsulfat enthalten, müssen zwecks Bestimmung des Bariums zuerst mit HF + $HClO_4$ behandelt und der hierbei erhaltene Rückstand mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden.

Die Beeinflussung der Stromstufen durch die das Glas zusammensetzenden Elemente und durch einige Reagenzien wird erörtert. Die zahlreichen Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode. R. Lang.

Über die amperometrische Titration von Kupfer-, Zink- und Cadmium-Ion mit 8-Oxychinolinlösung stellte J. T. Stock[1] Versuche an. Die Löslichkeit der drei Oxinate wächst mit steigendem Atomgewicht der Metalle. Daher ergibt die Kupferbestimmung die schärfsten Resultate. Die Titration muß bei dem p_H-Wert von wenigstens 5,33 durchgeführt werden[2]. Der Verfasser arbeitete in acetat- oder tartratgepufferter Lösung bei p_H 6 mit einer angelegten Spannung von — 0,4 Volt, die zur Reduktion des Kupfers, aber nicht des Oxychinolins genügt. Bei Zusatz der Maßflüssigkeit sinkt die Stromstärke bis auf einen niedrigen Wert in der Nähe des Titrationsendes steil ab und behält diesen Wert bei weiterem Reagenszusatz bei. Die Titrationskurve zeigt einen scharfen Knick ohne merkliche Rundung beim Titrieren mit $5 \cdot 10^{-3}$m Oxinlösung. Selbst $1 \cdot 10^{-4}$ m Kupferlösungen lassen sich mit $1 \cdot 10^{-3}$ m Oxinlösung noch scharf titrieren, doch fallen die Resultate in dieser starken Verdünnung um etwa 5% zu niedrig aus.

In einer Kupfer-Cadmiumlösung fällt das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion unter den oben angegebenen Titrationsbedingungen vollständig vor dem $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion aus, weswegen man das erstere neben dem letzteren mit Oxin amperometrisch titrieren kann, wenn die angelegte Spannung (— 0,4 Volt) nur zu der Reduktion des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions genügt. Unter den gleichen Bedingungen kann man $Cu^{\cdot\cdot}$- neben $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion nicht ermitteln, weil dieses teilweise mit dem Kupferoxinat ausfällt. Die amperometrische Titration von $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion mit Oxin bei p_H 5 ergibt nach der Ausfällung einen jähen Kurvenanstieg, denn bei der erforderlichen Spannung von — 1,4 Volt wird nicht nur Zink, sondern auch das Reagens reduziert. Die getrennte Ermittlung des Zinks neben Cadmium ist mit Hilfe von Oxin nicht möglich. Die amperometrische Titration von Cadmium-Ion mit 5×10^{-3} m-Oxinlösung gibt in einem Acetatpuffer von p_H 6 bei nicht zu starker Verdünnung (die Cd-Lösung war nicht verdünnter als $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ m), einer Spannung von — 0,9 Volt und 13 bis 16° C gute Resultate, wenn auch die Kurvenrundung in der Nähe des Äquivalenzpunktes stärker ausgeprägt ist, als bei der Titration von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion. R. Lang.

[1] Metallurgia, Manchr. **40**, 179, 229 (1949).

[2] Vgl. H. R. Fleck u. A. M. Ward: Analyst **58**, 388 (1933); vgl. diese Z. **104**, 221 (1936).

Die elektrolytische Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Cadmium erfolgt nach P. N. KOVALENKO[1] durch Fällung auf oxydierter Aluminiumkathode. Die optimalen Bedingungen für die Bildung einer hellen, dichten und gut haftenden Kupferschicht liegen bei $p_H = 2{,}3$ und einer Temperatur der Lösung von 50°. Für die Fällung von 1,5 bis 2,0 g Kupfer werden 4—5 Std benötigt. Beimengungen von Cadmium werden nach der Fällung des Kupfers aus der gleichen Lösung bei $p_H = 4$ polarographisch bestimmt. Die Qualität des Kupferniederschlages ist noch abhängig von der Art der Oberflächenbehandlung der Aluminiumkathode. Die gut gereinigte Aluminiumelektrode wird in 20%iger Schwefelsäurelösung 20 min anodisch oxydiert. Eine Steigerung der Temperatur und des p_H-Wertes der zu elektrolysierenden Kupfersalzlösung bewirkt eine Abnahme der Zersetzungsspannung sowohl auf einer Platin- als auch Aluminiumkathode, wobei die Zersetzungsspannung auf der Platinkathode kleiner ist; das Abscheidungspotential von Kupfer wird mit steigenden Temperatur- und p_H-Werten der Lösung mehr negativ. A. TROFIMOW.

Vor der Extraktion des Aluminiums als Oxin-Komplexverbindung zwecks colorimetrischer Bestimmung nach R. V. MERVEL[2] können *Eisen* und andere störende Elemente nach Mitteilung des gleichen Verfassers durch Fällung mit Natronlauge beseitigt werden. P. A. RAINE[3] hat nun gefunden, daß dabei ebenso wie bei der von C. H. R. GENTRY und L. G. SHERRINGTON[4] empfohlenen elektrolytischen Abscheidung an der Quecksilberkathode immer noch störende Mengen Eisen in Lösung bleiben. Dagegen führt die ebenfalls von GENTRY und SHERRINGTON vorgeschlagene Überführung in den Eisen(II)-cyanid-Komplex zum gewünschten Erfolg.

Geringe Mengen Eisen, wie sie nach der Abscheidung an der Quecksilberkathode noch in Lösung sind, können auch vor der Extraktion des Aluminium-Oxinkomplexes bei p_H 5 durch eine Vorextraktion bei p_H 2,0 bis 2,5 entfernt werden. A. EICHLER.

Zur maßanalytischen Cer(III)-Bestimmung kann nach G. GOFFART[5] die Titration mit Permanganat in Anwesenheit von Pyrophosphat dienen, die ähnlich ausgeführt wird wie die früher angegebene Mangan(II)-Bestimmung[6]. Die Cer(III)-Reaktion verläuft nach der Gleichung $4Ce^{\cdots} + MnO_4' + 15H_2P_2O_7'' + 8H^{\cdot} \rightarrow 4[Ce(H_2P_2O_7)_3]'' + [Mn(H_2P_2O_7)_3]''' + 4\,H_2O$. Das Potential Ce(IV)/Ce(III) ist in saurer Lösung zwar höher als das Oxydationspotential von Permanganat-Ion, doch befindet sich das vierwertige Cerium in der konzentrierten Pyrophosphatlösung in

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 915 (1949) (Russ.).
[2] J. Anal. Chem. (Russ.) **2**, 103 (1947); Analyst **73**, 172 (1948).
[3] Analyst **74**, 364 (1949).
[4] Analyst **71**, 432 (1946).
[5] Analytica Chimica Acta **2**, 140 (1948).
[6] GOFFART, G., G. MICHEL u. TH. PITANCE: Analytica Chimica Acta **1**, 393 (1947); vgl. diese Z. **130**, 270 (1950).

stark komplexer Bindung. Außer mit der schon für die Manganbestimmung angegebenen amperometrischen Meßanordnung läßt sich die Bestimmung auch mit einer potentiometrischen Einrichtung durchführen. Als Elektroden dienen hierbei ein blanker Platindraht und eine Kalomelbezugselektrode, die beide in die Lösung tauchen. Dabei muß ein p_H-Bereich von 6—8 eingehalten werden; unterhalb des p_H-Wertes 6 verläuft die Reaktion zu langsam, oberhalb p_H 8 ist sie nicht mehr quantitativ, da die Oxydation des entstehenden 3wertigen Mangans zum 4wertigen um so rascher verläuft, je höher der p_H-Wert der Lösung über 8 liegt.

Man bringt etwa 200 ml gesättigte, d. h. etwa 0,3 m Natriumpyrophosphatlösung mit Salzsäure auf einen p_H-Wert zwischen 6 und 8, fügt die ungefähr 25 ml betragende, neutrale Lösung von Cerium (III)-nitrat mit etwa 150 mg Cerium zu und titriert mit 0,02 m Kaliumpermanganatlösung bis zum Potentialsprung. Eine zu Beginn der Titration etwa zu beobachtende Trübung, wohl von Cerium (III)-phosphat, die besonders dann leicht auftritt, wenn der p_H-Wert unter 7 liegt, verschwindet im Laufe der Titration.

Genauer als diese Art der Titration, bei der sich der nicht sehr große Potentialsprung auf fast 0,25 ml erstreckt, ist die amperometrische Messung in der gleichen Anordnung, wie sie für die Manganbestimmung angegeben wurde. Eine blanke Platinelektrode und eine mit Silberchlorid überzogene Silberelektrode werden über einen Widerstand von etwa 1000 Ω geschlossen. Man mißt laufend entweder die Stromstärke selbst oder den Potentialabfall im Widerstand, dessen Größe bekannt ist, und trägt die Ergebnisse in ein Koordinatensystem ein. Die Stromstärke ändert sich vor dem Äquivalenzpunkt wenig, nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt sie stark zu, beide Zunahmen erfolgen linear; der Schnittpunkt der beiden Geraden läßt den Endpunkt der Titration sehr scharf erkennen. Die Messung ist auch ohne graphische Auswertung durch direktes Ablesen an einem hochempfindlichen Galvanometer mit etwa 1000 Ω Widerstand durchführbar, wie dies bei der Titration des Mangans beschrieben wurde. Die Galvanometernadel wandert in diesem Falle während der Permanganatzugabe langsam und stetig über die Skala, um mit dem ersten nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes zugesetzten Tropfen sehr stark auszuschlagen und am Rande der Skala stehen zu bleiben. A. Eichler.

Die Beziehungen des Scandiumpyrophosphates zum Scandiumphytat, über dessen Fällung und analytische Verwendbarkeit G. Beck[1] berichtet hat, hat derselbe Autor näher untersucht[2]. Es fällt auf, daß einerseits Scandiumpyrophosphat und Scandiumphytat sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften zeigen — Scandiumpyrophosphat ist wie Scandiumphytat in Mineralsäuren unlöslich und wird auch von heißer Schwefelsäure nur wenig angegriffen —, andererseits liegt im Phytin bzw. der freien Phytinsäure ein Ester der Pyrophosphorsäure vor,

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 62 (1948); vgl. diese Z. **129**, 279 (1949).

[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 282 (1949).

wie E. Starkenstein[1] aus einigen Beobachtungen über das Verhalten dieser Verbindungen geschlossen hat. Danach könnte das übereinstimmende Verhalten von Scandiumphytat und Scandiumpyrophosphat gegenüber Säuren auf die Bindung an Pyrophosphorsäure zurückgeführt werden.

Das Scandiumphytat kann als basisches Salz mit der Formel $C_6H_6(OH)_6\,[P_2O_7]_3 \cdot [Sc\,(H_2O)_5OH]$ aufgefaßt werden oder als eine Verbindung, in welcher das Scandium die sechs Brückenwasserstoffatome der Phytinsäure ersetzt, in welchem Falle ihm die Formel $C_6H_6O_6\,[P_2O_7]_3\,[Sc\,(H_2O)_6]$ zu geben wäre. A. Eichler.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Scandium läßt sich nach G. Beck[2] die von ihm festgestellte Löslichkeit des mit *Chinalizarin* (1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon) entstehenden blauen Farblackes in Isoamylalkohol und Äthylacetat verwenden. Über die Bildung dieses Farblackes hat der Verfasser in einer früheren Veröffentlichung berichtet[3]. Die entsprechenden Beryllium- und Magnesiumverbindungen sind mit den genannten Lösungsmitteln nicht ausschüttelbar. Die Aluminium-, Titan- und Thoriumverbindungen färben die Ester- bzw. Alkoholschicht rotviolett bis lila, und mit Zirkoniumchinalizarinat entstehen eine rosa gefärbte wäßrige und eine lila gefärbte Lösungsmittelphase nebeneinander. Die seltenen Erden geben nichts an die organische Phase ab. Die Nachweisgrenze für Scandium beträgt 0,1 γ. Im Spektroskop erscheint mit der Scandiumchinalizarinat-Lösung bei 650 mμ, bei der roten Lithiumlinie, aber etwas nach der violetten Seite hin, ein schmaler Absorptionsstreifen, während die entsprechenden Beryllium-, Magnesium-, Aluminium-, Yttrium-, Zirkon- und Thoriumverbindungen nur mehr oder weniger diffuse Banden zwischen 500 und 600 mμ auftreten lassen. Durch Eisen(III)-salze, welche mit Chinalizarin ebenfalls in Isoamylalkohol mit blauer Farbe lösliche Farblacke bilden, wird die Reaktion gestört. Wenn man aber die Suspension von Eisen(III)-hydroxyd in ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung mit Ammoniumpolysulfid versetzt, wird das Eisen zur zweiwertigen Stufe reduziert, und die Blaufärbung beim Ausschütteln mit Chinalizarin und Isoamylalkohol tritt nicht auf. In Chloroform und Äther sind die Farblacke nicht löslich.

Zur quantitativen Auswertung der Reaktion wird die blaue Lösung des Scandiumchinalizarinats in Isoamylalkohol im Stufenphotometer mit den Filtern S 57 oder S 61 gemessen oder es wird, wie es H. Fischer[4] für die Bestimmung von Beryllium gezeigt hat, colorimetrisch titriert.

Zum *Nachweis von Scandium* nach dieser Methode werden 5 ml einer wäßrigen Lösung, welche neben Spuren von Scandium einige Milligramm Beryllium-, Thorium-, Yttrium-, Zirkonium-, Aluminium- und Titansalze enthalten kann, mit

[1] Z. Biochem. **30**, 56 (1911).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 282 (1949).
[3] Mikrochim. Acta **2**, 9 (1937).
[4] Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern **5**, 99 (1926).

einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und Ammoniak alkalisch gemacht und mit 1 ml einer Lösung von Chinalizarin in Isoamylalkohol geschüttelt. Der in der wäßrigen Schicht verteilte Niederschlag der Hydroxyde und Carbonate absorbiert das Chinalizarin und die alkoholische Schicht entfärbt sich. Nach Zusatz einer kleinen Menge von festem Chinalizarin wird wieder geschüttelt und dies solange fortgesetzt, bis die Farbe der alkoholischen Schicht nicht mehr verschwindet; bei Gegenwart von Scandium ist bei 650 mμ deutlich ein schmaler Absorptionsstreifen zu beobachten. A. Eichler.

Zur Bestimmung der geringen Mengen von Gallium, wie sie *in französischen Bauxiten* vorkommen, — es handelt sich um wenige Milligramm in 100 g des getrockneten Minerals — benützt S. Lacroix[1] die von E. B. Sandell[2] angegebene Methode, welche auf der gelbgrünen Fluorescenz von Galliumoxinat-Chloroformlösungen im ultravioletten Licht beruht. Das als Chlorid vorliegende Gallium wird zunächst durch Ausäthern aus 5,6 n salzsaurer Lösung von der Hauptmenge der störenden Ionen getrennt, nachdem das Eisen(III)-Ion durch Titan(III)-chlorid reduziert wurde; geringe Mengen anderer störender Ionen wie von Vanadium(V), Eisen(II), Kupfer(II) werden aus der ätherischen Phase durch Schütteln mit 5,6 n Salzsäure extrahiert. Fluor-Ionen werden durch Borsäure komplex gebunden. Aus der ätherischen Phase wird das Gallium durch Phthalsäure-Borsäure-Pufferlösung (p_H 3) extrahiert und aus dieser gemäß den vom Verfasser in einer früheren Veröffentlichung mitgeteilten Beobachtungen[3] durch eine Lösung von Oxychinolin in Chloroform. Die Fluorescenz dieser Lösung im Ultraviolettlicht wird mit Lösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Arbeitsvorschrift: 2 g des feinst pulverisierten Bauxits werden in einem hohen Becherglas mit 25 ml konzentrierter Schwefelsäure, 10 ml konzentrierter Salzsäure, 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 25 ml Wasser versetzt. Man erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen und setzt dies 30 min auf dem Sandbad fort. Nach dem Erkalten nimmt man mit 100 ml dest. Wasser auf, erwärmt 1 Std auf 60° und läßt absitzen. Dann filtriert man in einen 250 ml-Meßkolben und wäscht etwas nach. Das Filter mit dem Rückstand wird in einem Platin- oder Quarztiegel verascht, der Rückstand mit der etwa 10fachen Menge pulverisiertem Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Die erkaltete Schmelze erwärmt man mit 8 ml etwa 9 n Schwefelsäure und 40 ml Wasser ohne zu kochen. Nach Entnahme und Abspülen des Tiegels filtriert man in den 250 ml-Meßkolben zur Hauptlösung. Nach Auswaschen des Filters füllt man zur Marke auf und mischt durch.

Von dieser Lösung entnimmt man 10 ml und versetzt sie in einem Scheidetrichter von 50 ml Fassungsvermögen mit etwa 4 ml 15%iger Titan (III)-chloridlösung, 11,5 ml 8 n Salzsäure und 18 ml Äther. Man schüttelt 3 min durch, läßt 1 min stehen und gibt die wäßrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter von 50 ml Inhalt. Hier wird sie nochmals 3 min mit 12 ml Äther geschüttelt, worauf man die wäßrige Phase abläßt. Die ätherische Phase wird mit der zuerst erhaltenen vereinigt.

Es folgt die *Extraktion des Galliums mit Phthalsäure-Borsäure-Pufferlösung* vom p_H-Wert 3. Diese wird hergestellt durch Lösen von 30 g Borsäure und 21 g

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 167 (1948).
[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **13**, 844 (1941); Analyt. Chem. **19**, 63 (1947).
[3] Analytica Chimica Acta **1**, 260 (1947); vgl. diese Z. **130**, 354 (1950).

Phthalsäure, beide analysenrein, in 0,1 n Kalilauge auf 1 l. 20 ml dieser Lösung mißt man sich in einem graduierten Reagensglas ab und gibt zunächst 7 ml davon zur ätherischen Lösung im Scheidetrichter. Nach 3 min langem Schütteln läßt man die wäßrige Phase in einen (dritten) Scheidetrichter von 50 ml Inhalt ab; Trichterstiel gut abtropfen lassen. Dies wird noch zweimal mit 7 ml bzw. dem Rest der abgemessenen 20 ml Phthalsäure-Pufferlösung wiederholt.

Zu den vereinigten, das Gallium enthaltenden Lösungen im 3. Scheidetrichter gibt man aus einer Bürette 8 ml *0,002 m Chloroform-Oxychinolinlösung* (290 mg analysenreines Oxychinolin in 1 l ebensolchem Chloroform) und schüttelt 5 min durch. Nach Vorspülen des Trichterstiels durch Ablassen von 2 ml der Chloroformlösung läßt man 5 ml davon in ein Reagensglas abfließen und vergleicht deren UV-Fluorescenz mit gleichartig behandelten Lösungen bekannten Gehaltes.

Der beschriebene Analysengang eignet sich auch zur Bestimmung des Galliums in *Zwischenprodukten der Bauxitverarbeitung*, z. B. in *Aluminatlösungen*. Diese werden angesäuert und entsprechend (50mal bei z. B. 54 mg Gallium im l) verdünnt, der weitere Analysengang ist im übrigen derselbe wie der für Bauxit angegebene.

Die Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ m für die Stammlösung entspricht der Menge Gallium, für welche sich der angegebene Analysengang bewährt hat. Dieser gestattet, 1,4—4,2 γ auf etwa 10% genau innerhalb 45 min zu bestimmen. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß alle Glashähne, Glasstopfen, welche mit den Äther- oder Chloroformlösungen in Berührung kommen, wegen der UV-Fluorescenz der Fette völlig fettfrei sein müssen. A. Eichler.

Als neue Mikroreaktion auf Zinn beschreibt H. Juráný[1] die Bildung von gelben Zinn(IV)-jodidkrystallen. Die Reaktion wird von den in Betracht kommenden Ionen nur durch Arsen gestört, das einen eigelben, krümeligen Niederschlag bildet, und durch Platin, welches eine tief weinrote Färbung durch das komplexe $(PtJ_6)''$-Ion verursacht. Die anfangs ausfallenden Jodide von Silber, Blei, Quecksilber(II), Kupfer(I), Wismut und Thallium(III) sind im Überschuß an hochkonzentrierter Natriumjodidlösung als Komplexsalze löslich. Nach Zusatz eines Kryställchens von Caesiumchlorid oder -sulfat zum Probetropfen bilden sich rings um das Caesiumsalz schwarze Körner von Caesium-Zinn(IV)-jodid $CsSnJ^5$, was als Identifikationsreaktion dienen kann. Die goldgelben Zinn(IV)-jodidkrystalle sind durchschnittlich 10—20 μ groß und gehören dem regulären System an. Sie sind in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther löslich und sublimieren bei ungefähr 130° unzersetzt. Die Erfassungsgrenze der Reaktion liegt bei 0,02 γ.

Ausführung der Reaktion: Ein Tropfen der durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und etwas Kaliumchlorat oxydierten Lösung wird auf einem Objektträger zur Trockene verdampft und mit einem Tropfen 10%iger Salzsäure wieder gelöst. Nach Zusatz eines Tropfens gesättigter Natriumjodidlösung tritt bei Gegenwart von Zinn zunächst eine citronengelbe Trübung auf, die sich beim Umrühren mit einem spitzen Glasstäbchen farblos wieder löst. Bei weiterem Zusatz von Natriumodid auftretende Trübungen lösen sich mit gelber Farbe wieder auf. Die Reaktion

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 412 (1949).

ist als gelungen anzusehen, wenn bei weiterem Zusatz des Reagenses und Umrühren bleibende gelbe Impfstreifen auftreten. Am besten bilden sich die Krystalle aus, wenn man den Zusatz sofort beim Erscheinen der ersten Impfstreifen abbricht.

Zur Bestätigung des Nachweises bringt man in den Rand des Tropfens ein Mikrokörnchen Caesiumchlorid oder -sulfat, wonach rings um das Caesiumsalz die Bildung kleiner schwarzer Punkte zu beobachten ist. Diese haben bei guter Ausbildung quadratische, rhombische oder deltoide Formen; ihre Krystallgröße beträgt durchschnittlich 5—15 μ. Diese Reaktion ist jedoch nicht so kennzeichnend wie die Bildung der Zinn (IV)-jodidkrystalle. Sie sind durch Gold (schwarzes $CsAuJ_4$), Thallium (III) (schwarzes TlJ_3, das aber auch schon bei der Bildung von SnJ_4 erscheint[1]), Wismut (rotes Cs_2BiJ_5), Antimon (orange gefärbtes Cs_2SbJ_5), sowie Arsen und Platin gestört.

Zur Isolierung der Zinn-Ionen aus schwerlöslichem Material, z. B. aus geglühten Niederschlägen und Aschen, empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren: Die Substanz wird auf einem Porzellanscherben mit der doppelten bis dreifachen Menge einer Mischung von gleichen Teilen Natriumthiosulfat und Kaliumcarbonat geschmolzen, bis das orangefarbige Fluorescieren der Schmelze nachläßt. Beim Lösen in warmem Wasser scheiden sich die Sulfide und Hydroxyde der 1. bis 3. Gruppe ab, während die Zinngruppe, die Erdalkalien, Magnesium und die Alkalien in Lösung gehen. Das Filtrat wird angesäuert und der ausfallende Niederschlag, dessen Farbe darauf schließen läßt, ob neben Zinn und Arsen noch andere Elemente vorhanden sind (Antimon, Gold, Platin, Vanadium, Molybdän), abzentrifugiert. Er wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht und wie angegeben weiterbehandelt. A. Eichler.

Zur Trennung des Vanadiums von Aluminium, Beryllium und Uran, welche man im Rahmen der systematischen qualitativen Analyse nach Noyes und Bray[2] in gemeinsamer Fällung erhält (in der 3. Gruppe durch Ammoniakfällung), führen E. Bishop und A. B. Crawford[3] die Verwendung von *Kupferron* ein. Der Niederschlag, der aus Aluminium- und Berylliumhydroxyd, Uranylvanadat $(UO_2)_3(VO_4)_2$, Aluminiumvanadat $AlVO_4$ und vom Aluminiumhydroxyd eingeschlossenen Uranverbindungen bestehen kann, wird in 0,5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit 2,5 ml Wasser, einem Überschuß an 6%iger wäßriger Kupferronlösung sowie etwas Filterschleim versetzt. Nach gutem Umschütteln zentrifugiert man und wäscht den Niederschlag mit 10%iger Salzsäure, die einige Tropfen Kupferronlösung enthält, aus. Eine tiefrote Färbung des Niederschlags, welcher Vanadium und etwas Eisen enthalten kann, weist auf die Gegenwart von Vanadium hin. Man dampft ihn, um die organische Substanz zu zerstören, mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockene, nimmt mit 10%iger Schwefelsäure auf und versetzt mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung, bis die Lösung eben einen rötlichen Schimmer zeigt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Wasserstoffperoxyd zeigt Rotfärbung *Vanadium* an.

Zur Trennung von Aluminium, Beryllium und Uran wird das Filtrat der Kupferronfällung mit 0,5 g Natriumacetat versetzt, gekocht und zentrifugiert. In dem

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 398 (1949);

[2] Noyes, A. A., and W. C. Bray: A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, New York, Macmillon & Co. 1927.

[3] Analyst **74**, 364 (1949).

ausgewaschenen Niederschlag, der das Aluminium enthält, wird die organische Substanz durch konzentrierte Salpetersäure zerstört und das *Aluminium* mit Alizarin oder Morin nachgewiesen. Das Filtrat vom Aluminium wird ebenfalls mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniumcarbonatlösung in geringem Überschuß versetzt, gekocht und zentrifugiert. Den ausgewaschenen Niederschlag prüft man mit Chinalizarin auf *Beryllium*. Das im Filtrat davon befindliche *Uran* wird durch eine auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd entstehende orangegelbe Färbung nachgewiesen oder durch einen nach Ansäuern und Kaliumeisen (II)-cyanidzusatz auftretenden dunkelbraunen Niederschlag.

Das besonders für Halbmikroanalysen ausgearbeitete Verfahren ist auch für makro- und vollmikroanalytisches Arbeiten verwendbar.

A. Eichler.

Zwei neue Mikro-Nachweisverfahren für Sulfit-Ion und schweflige Säure teilt H. Juráný[1] mit. Das eine davon beruht auf der *Entfärbung* von *Kaliumpermanganatlösung*, das andere auf der *Bildung von Silbersulfit und -sulfat in gesättigter Silbernitratlösung*; beide Verfahren werden als Gaskammerversuch ausgeführt. Das Permanganatverfahren ist insofern spezifisch, als das durch Reduktion aus dem Permanganat entstehende Mangan(IV)-oxyd sich mit neuem Schwefel(IV)-oxyd wieder zu farblosem Manganthiosulfat umsetzt, das seinerseits von überschüssigem Permanganat zu ebenfalls farblosem Mangan(II)-sulfat oxydiert wird. Die störenden Halogen-, Thiosulfat-, Sulfid- und Cyanid-Ionen werden durch einen reichlichen Zusatz von Silbersulfat zur Probenlösung gebunden. Hierbei muß das Sulfid-Ion schon vor der Nachweisreaktion als unlösliches Sulfid abgeschieden werden. Bei einem großen Überschuß an Sulfid wird die Empfindlichkeit der Reaktion aber auch dann noch erheblich herabgesetzt. Die Erfassungsgrenze ist, wenn dieser Fall nicht vorliegt, 1 γ Schwefel(IV)-oxyd.

Das zweite Verfahren läßt noch 5 γ Schwefel(IV)-oxyd erkennen. An der Oberfläche eines hängenden Tropfens von gesättigter Silbernitratlösung erscheint bei Einwirkung von Schwefel(IV)-oxyd zunächst eine Trübung, verursacht durch winzige Nädelchen, vermutlich von Silbersulfit; nach etwa 15 min sind unter dem Mikroskop an Stelle dieser winzigen Krystalle teilweise etwas größere Krystalle von Silbersulfat in Form von rhombischen Bipyramiden zu beobachten. Bei Verwendung einer gesättigten Lösung von Silbernitrat in 30%igem Wasserstoffperoxyd erscheinen bei sehr geringen Mengen an Schwefel(IV)-oxyd nur die Silbersulfat-Bipyramiden, mit größeren Mengen entsteht zuerst ebenfalls das weiße Häutchen von Silbersulfit.

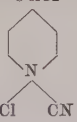
Ausführung der Permanganat-Reaktion: Die zu prüfende Lösung wird in einer Mikrogaskammer mit einigen Tropfen 25%iger Phosphorsäure angesäuert. Dann wird ein Objektträger mit einem an dessen Unterseite hängenden Tropfen etwa 0,01 n Kaliumpermanganatlösung darübergelegt. Ist mit störenden Ionen zu rechnen, muß der Probenlösung *vor dem Ansäuern* ein Überschuß von aufgeschlämmtem Silbersulfat zugesetzt werden. Bei Gegenwart von Schwefel (IV)-

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 418 (1949).

oxyd entfärbt sich der Permanganattropfen fortschreitend von außen nach innen, während sich in dem noch nicht entfärbten Teil des Tropfens Mangan (IV)-oxyd als braune Trübung und Häutchen abscheidet. Wenn sich der ganze Tropfen entfärbt hat, identifiziert man das entstandene Sulfat-Ion mit salzsaurer Bariumchloridlösung, schwach essigsaurer gesättigter Benzidinacetatlösung, mit einigen Körnchen Calciumacetat oder einigen Mikrokörnchen Silbernitrat[1].

Der Nachweis von Schwefel (IV)-oxyd im hängenden Silbernitrattropfen wird ebenfalls in der Gaskammer mit der mit Phosphorsäure angesäuerten Probenlösung ausgeführt. Betr. der Unschädlichmachung störender Ionen gilt das für das Permanganatverfahren Gesagte. Die zuerst entstehenden Nädelchen von Silbersulfit zeigen im polarisierten Licht sehr schwache Doppelbrechung mit einem Auslöschungswinkel von etwa 25°, was am besten mit dem Gipsplättchen Rot I. Ordnung zu beobachten ist. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Wolfram in Ferrowolfram und Schnellschneidestählen nach dem spezifischen Gewicht stellte S. J. Malov[2] „theoretische" Legierungen mit bekanntem Wolframgehalt her. Eine Änderung des Wolframgehaltes um 1% bewirkt eine Steigerung des spezifischen Gewichtes um 0,21. Die Bestimmung erfolgt mit Probekörpern von 400—1000 g. Die Genauigkeit dieser Schnellmethode beträgt ± 0,3% Wolfram, Bestimmungsdauer = 7 min. A. Trofimow.

Eine spezifische Reaktion auf freies Chlor oder Brom, welche besonders für den Nachweis von Chlor in Trinkwasser geeignet ist, teilt R. F. Milton[3] mit. Die Reaktion beruht darauf, daß elementares Chlor (oder Brom) mit Cyaniden nach der Gleichung $NaCN + Cl_2 = NaCl + CNCl$ Chlorcyan bildet, welches sich an Pyridin oder seine Derivate unter Bildung der quaternären Verbindung  anlagert. Bei nachfolgender Kondensation mit aromatischen Aminen wird der Ring gespalten und es entstehen intensiv gefärbte Dianil-Derivate. Diese Reaktion ist etwa doppelt so empfindlich wie die mit o-Tolidin und wird nur noch von freiem Brom hervorgerufen.

Zur Durchführung des Nachweises versetzt man 5 ml des zu untersuchenden Wassers mit 1 ml 1%iger wäßriger Natriumcyanidlösung und 5 ml Pyridinreagens. Dieses besteht aus 25%iger Pyridinlösung mit einem Zusatz von 2% Benzidinhydrochlorid. Die innerhalb 10 min auftretende Rotfärbung kann visuell mit Standardlösungen verglichen oder photoelektrisch gemessen werden.

A. Eichler.

Die Eisen(III)-Thiocyanatreaktion wurde von T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[4] mit Rücksicht auf ihre Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen in *Berylliumverbindungen* neu unter-

[1] Vgl. hierzu: Korenmann, I. M.: Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. (USSR) **10**, 938 (1937); vgl. diese Z. **118**, 119 (1939/40) und Chem. Zbl. **109** I, 4696 (1938).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 997 (1949). (Russisch.)

[3] Nature **164**, 448 (1949).

[4] Analytica Chimica Acta **3**, 277 (1949).

sucht. Es ergab sich, daß die Normalität der Schwefelsäure 1,5—2,0 betragen soll; in Gegenwart von Berylliumsulfat erhöht man die Normalität der Säure zweckmäßig auf 3. Die Thiocyanatkonzentration und die Temperatur haben einen beträchtlichen Einfluß auf die Farbintensität und die Stabilität des gefärbten Komplexes. Fremde Sulfate in größerer Menge sollen abwesend sein. Persulfat, das zur Oxydation des Eisens zugesetzt wurde, stabilisiert die Eisenrhodanidfärbung. Das Beersche Gesetz gilt. In einer Schichtdicke von 1 cm kann eine Empfindlichkeit von $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ g Eisen in 1 ml erreicht werden.

Arbeitsvorschrift: Die etwa 0,25 g Berylliumoxyd entsprechende Verbindung wird in Sulfat übergeführt und zu einem Volumen von ungefähr 7 ml in Lösung gebracht. Diese Lösung soll 3 ml 10 n freie Schwefelsäure enthalten. Nach Zusatz von 1 ml 0,5%iger Ammoniumpersulfatlösung mischt man durch und läßt bei Zimmertemperatur 1 min stehen. Dann gibt man 1 ml 20%ige Ammoniumthiocyanatlösung zu, mischt wieder und läßt bei 20° mindestens 10 min im Dunkeln stehen. Nach Auffüllen auf 10 ml wird die Extinktion bei 475 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen (Photoelektrisches Beckman-Spektrophotometer). Die Messung ist spätestens 30 min nach Zusatz des Thiocyanates auszuführen, die Lösung muß bis zur Messung genau auf Temperatur (20°) gehalten werden. In einem besonderen Versuch wird die Extinktion der reinen Reagenzienlösung gemessen und beim Versuchsergebnis berücksichtigt. A. Eichler.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Eisen(II)-oxyd in Agglomeraten empfehlen N. Z. Plotkin, Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova[1]. Die Methode beruht auf der Gewichtszunahme des Agglomerates beim Glühen bei 1000—1100° im Luft- oder O_2-Strom. Bei dieser Temperatur wird Eisen(II)-oxyd quantitativ in Eisen(III)-oxyd übergeführt. Die Verbindung $2\,FeO \cdot SiO_2$ bleibt unverändert. Die Oxydationsdauer beträgt 2 min. Bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 800 und 900° ist die Oxydation unvollständig.

1 g Agglomerat wird in einem Porzellanschiffchen in einem horizontalen Röhrenofen 2—3 min bei 1000—1100° erhitzt, unter gleichzeitigem Einleiten von O_2 (4—5 Blasen in der Sekunde). Nach Abkühlen der Probe wird die Gewichtszunahme bestimmt. Für genauere Untersuchungen muß gleichzeitig das durch Verbrennung des Kohlenstoffes gebildete CO_2 ermittelt werden. Die vorgeschlagene Methode gibt gut übereinstimmende Ergebnisse mit anderen Methoden. Dauer der Untersuchung 7—10 min. A. Trofimow.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

A. Eichler. R. Lang. E. Baertich. R. Klockmann. U. Feldmann.

1. Elementaranalyse.

Ein einfaches Verfahren zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen teilt J. Erdos[2] mit. Es beruht auf der Oxydation mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure und Salzsäure, Fällung der entstan-

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 999 (1949). (Russisch.)

[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 286 (1949).

denen Schwefelsäure als Benzidinsulfat und acidimetrischer Bestimmung der auf diese Weise abgetrennten Schwefelsäure. Das Verfahren erreicht nicht die Genauigkeit der klassischen Methoden (CARIUS usw.) oder der von W. ZIMMERMANN[1] ausgearbeiteten der Reduktion mit metallischem Kalium und nachfolgender jodometrischer Titration, zeichnet sich aber durch seine Einfachheit aus. Die Beleganalysen, welche bei 12—25% Schwefel Abweichungen von etwa — 1,5 bis + 0,85% aufweisen, beziehen sich zunächst nur auf Sulfoderivate wie Sulfopyridin, Sulfothiazol usw. Einige Thioverbindungen, wie Methylenblau, Thiourazil ergaben Minderbefunde von 5,13%, 3,39%.

Zur Durchführung der Bestimmung im Mikromaßstab werden 0,5—5 mg der Substanz in einem schwerschmelzbaren Reagensglas von etwa 13 × 100 mm Ausmaß mit 0,2 ml 5%iger Kaliumpermanganatlösung und 0,1 ml konzentrierter Salpetersäure über dem Mikrobrenner erwärmt und zur Trockene verdampft. Um Verspritzen zu vermeiden, setzt man auf die Öffnung des Proberöhrchens einen kleinen Trichter. Nach dem Erkalten löst man in 0,1 ml konzentrierter Salzsäure und verdampft wieder zur Trockene. Dann setzt man 0,1 ml konzentrierte Salpetersäure zu und erhitzt bis zum Verschwinden der nitrosen Gase. Nach erneutem Zusatz von 0,2 ml Permanganatlösung dampft man bis fast zur Trockene ein und raucht noch einmal mit 0,1 ml Salzsäure ab. Die letzten vier Operationen werden noch einmal wiederholt, worauf man mit 0,1 ml Salzsäure zur Trockene dampft und den Rückstand mit 0,4 ml Wasser, nötigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, aufnimmt. Man versetzt die entstandene Lösung bei Zimmertemperatur mit 0,4 ml 2%iger Benzidinhydrochloridlösung, schüttelt 1—2 min kräftig und läßt 10—15 min stehen. Dann filtriert man durch ein Mikroglasfrittenfilter oder durch einen Mikro-BÜCHNER-Trichter mit gehärtetem Filtrierpapier, und wäscht das Fällungsgefäß zweimal mit je 0,5 ml gesättigter Natriumchloridlösung nach. Das Filter wird in einem ERLENMEYER-Kölbchen mit 25 ml Wasser und 2,0 ml 0,05 n Natronlauge 2 min lang gekocht, worauf man mit 0,05 n Salzsäure gegen Phenolrot als Indikator titriert. 1 ml 0,05 n Lauge entspricht 0,8 mg Schwefel.

Zur Ausführung auf makroanalytischem Wege dampft man 0,2—0,25 g der Substanz mit 0,5 g Kaliumpermanganat und 5 ml konzentrierter Salpetersäure ein, setzt nach dem Erkalten 5 ml konzentrierte Salpetersäure und 1 ml konzentrierte Salzsäure zu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Nach erneuter Zugabe von 0,25 g Kaliumpermanganat und 1 ml konzentrierter Salzsäure wird wieder zur Trockene eingedampft und dies noch einmal mit 0,25 g Kaliumpermanganat, 5 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml Salzsäure wiederholt. Dann nimmt man den Rückstand mit Salzsäure auf, fällt mit Benzidinhydrochlorid, kocht den abfiltrierten Niederschlag mit 0,1 n Natronlauge und titriert mit 0,1 n Salzsäure zurück. A. EICHLER.

Zur Mikrobestimmung von Jod in organischer Substanz haben B. K. SHAHROKH und R. M. CHESBRO[2] eine Methode ausgearbeitet, die auf spektrophotometrischem Wege Mengen bis herab zu 0,1 γ Jod zu bestimmen gestattet. Die zu untersuchende Substanz wird in einer Menge von weniger als 0,3 g nach T. LEIPERT[3] mittels Chromschwefelsäure zersetzt, mit phosphoriger Säure nach G. J. FASHENA und

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1003 (1949).
[3] Biochem. Z. **261**, 437 (1933); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934).

V. Trevarrow[1] reduziert und der entstandene Jodwasserstoff in einem eigens hierzu gebauten Apparat abdestilliert. Der in Natriumsulfitlösung aufgefangene Jodwasserstoff wird mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu Jodat oxydiert, welches seinerseits nach Verjagung des Chlors aus zugesetztem Kaliumjodid Jod frei macht. Die durch das Jod erzeugte Färbung wird bei 353 mμ oder besser im Ultraviolett bei 290 mμ gemessen. Mit der Methode ist eine Genauigkeit von 0,05 γ zu erreichen. A. Eichler.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die bei der Titration von Thiocyanat mit Jodat in salzsaurer Lösung eintretenden Reaktionen hat R. Gauguin[2] auf potentiometrischem Wege untersucht.

Es ergab sich, daß die Reaktion in 3 Stufen erfolgt, und zwar entsteht zuerst Jod, das in 2. Stufe mit dem gleichzeitig gebildeten HCN und Jodat Jodcyan bildet. Der Rest des Jods reagiert schließlich mit Chlor-Ion und weiterem Jodat unter Bildung von Jodmonochlorid. Die Gesamtreaktion entspricht also der Gleichung $2\,SCN' + 3\,JO_3' + 2\,H^{\cdot} + Cl' = 2\,SO_4'' + 2\,JCN + JCl + H_2O$.

Die zu bestimmende Rhodanidlösung muß in bezug auf Salzsäure mindestens normal sein. Die Analysenfehler betragen dann im Mittel $-0{,}7\%$. In Lösungen, die weniger als 10^{-4} Mole Thiocyanat im Liter enthalten, verläuft die Reaktion nicht mehr quantitativ. A. Eichler.

E. W. Hammock, D. Beavon und E. H. Swift[3] überprüften die **Titration von Thiocyanat mit Jodat** nach der Methode von G. S. Jamieson, L. H. Levy und H. L. Wells[4]. Die Methode gibt beträchtliche negative Fehler, die mit der Salzsäurekonzentration und mit der Dauer der Einwirkung der Säure auf Thiocyanat wachsen. Diese Fehler sind eher auf langsam reagierende Produkte zurückzuführen, die bei der Zersetzung von Thiocyanat entstehen, als auf die Mitwirkung von Luftsauerstoff bei der Oxydation. Die Fehler verschwinden, wenn Thiocyanat vor der Titration durch eine hinreichende Menge Jodmonochlorid voroxydiert wird. Man arbeitet wie folgt:

In eine Stöpselflasche bringt man die Thiocyanatlösung und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff. Man kühlt unter 10° ab und fügt 5 ml abgekühlte 0,5 mol. Jodmonochloridlösung, deren Salzsäurekonzentration etwa 3 n beträgt, hinzu. Man schüttelt gut durch, fügt soviel kalte 12 n Salzsäure zu, daß ihre Konzentration am Reaktionsende 3,5 n beträgt und titriert unter kräftigem Durchschütteln bis zur Entfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs.

Die Titration mit Permanganat und die mit Cer(IV)-sulfat an Stelle von Jodat gibt dagegen Unterwerte trotz Voroxydation. R. Lang.

---

[1] J. of biol. Chem. **114**, 351 (1936); **110**, 29 (1935).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 272 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 970 (1949).
[4] J. Amer. Chem. Soc. **30**, 760 (1908); vgl. diese Z. **58**, 132 (1919).

Über die Bestimmung von Thioharnstoff durch Titration mit Kupfersulfatlösung berichtet Z. Brada[1]. Die Titration beruht auf der Entfärbung von Thioharnstofflösung, die durch Wismutnitrat gelb gefärbt ist. Empirisch wurde festgestellt, daß bei dieser Reaktion unter optimalen Bedingungen 5 Mol Thioharnstoff 1 Mol Kupfersulfat verbrauchen. Darnach entspricht 1 ml einer 0,1 m Kupfersulfatlösung 0,0182 g Thioharnstoff. Die optimalen Bedingungen für die Titration sind: Lösen von Thioharnstoff in 5 ml Wasser, Versetzen mit 1 ml 1%iger Wismutnitratlösung, Erwärmen auf 30°, Versetzen mit 2 ml konz. Salpetersäure, worauf sofort zu titrieren ist. In 12 Versuchen wurden für 0,0245 bis 0,1466 g Thioharnstoff Fehler von + 1,61 bis — 0,51% erhalten. Abweichungen von den optimalen Bedingungen verursachen Fehler, die etwa bis zum 50fachen der vorigen betragen können. R. Lang.

Für Verbindungen der Äthylenreihe arbeitete R. W. Martin[2] eine Bestimmungsmethode aus, die auf der Reaktion der Äthylenverbindung mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Methanol nach folgender Gleichung beruht:

$$R-CH=CH-R' + (CH_3COO)_2Hg + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH + \underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle R-CH}{|}} - \underset{\displaystyle HgOOCCH_3}{\overset{\displaystyle CH-R'}{|}}$$

In Methanol verläuft die Reaktion mit größerer Geschwindigkeit als in Wasser. Durch Hinzufügen von NaCl im Überschuß wird der Überschuß von Quecksilberacetat in Chlorid umgewandelt, so daß eine direkte Titration der gebildeten Essigsäure möglich wird.

Man bringt annähernd 4 Milliäquivalente der zu bestimmenden Äthylenverbindung (genau gewogen) in ein austariertes Gefäß, in dem sich 20—25 ml Tetrachlorkohlenstoff befinden. Dann gibt man 4,00 g Quecksilberacetat und 30 ml Methanol hinzu; ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, fügt man 30 ml einer gesättigten Natriumnitratlösung in Methanol an Stelle des reinen Methanols hinzu. Gegebenenfalls wird erwärmt. Nach 10—15 min werden 75 ml einer gesättigten NaCl-Lösung und 50—100 ml Wasser hinzugefügt. Nach Zugabe von 20 Tropfen Phenolphthalein wird mit 0,1 n Natronlauge unter starkem Schütteln bis zum ersten Farbumschlag titriert. Zu jeder Bestimmung wird gleichzeitig eine Blindprobe zur Feststellung der Korrektur für den Essigsäuregehalt des Quecksilberacetates angesetzt.

Die Ergebnisse der Bestimmung weichen um nicht mehr als ± 0,5% vom theoretischen Wert ab. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung von Allyl- und Crotylalkohol, gewissen Allyläthern und -estern, Vinyläthern, Vinylcarbazol, die in der Kunststoff- und Kautschukindustrie verwendet werden. Dagegen ergaben Ester der Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Maleinsäure, ferner Acrylonitril, Vinylpyridin, Vinylacetat und Vinylbenzoat schlechte Resultate. E. Baertich.

---

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 53 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 921 (1941).

Zum empfindlichen Nachweis kleinster Mengen von α-Ketosäuren durch Papierchromatographie bedienen sich Th. Wieland und E. Fischer[1] der als solcher schon länger bekannten Kondensationsreaktion mit o-Phenylendiamin, die zu lebhaft grün fluorescierenden Verbindungen der Oxy-chinoxalingruppe führt. Für das Gelingen der Reaktion auf Filtrierpapier ist wesentlich, daß als Kondensationsmittel ausschließlich *Trichloressigsäure* Verwendung findet. *Arbeitsweise*: Man besprüht die Papierfläche mit einer frisch bereiteten 0,05%igen Lösung von o-Phenylendiamin in 10%iger wäßriger Trichloressigsäure und trocknet genau 2 min lang im Trockenschrank bei 100°. Das Papier soll sich dann noch schwach feucht anfühlen und eben gelblich gefärbt sein; bei zu starkem Erhitzen fluoresciert die gesamte besprühte Fläche orangerot. Die Stellen der α-Ketoverbindungen leuchten im Ultraviolett stark gelbgrün. Besonders geeignete Lösungsmittel für α-Ketosäuren (in 1%iger Lösung) sind Gemische: 1. aus Propionsäure + Wasser + Butanol im Volumverhältnis 5:7:10; 2. aus Wasser + α-N-Dimethylaminoisobutyronitril + n-Butanol im Verhältnis 3:4:6. Vor dem Nachweis werden die Filterstreifen im Trockenschrank bis zum Verschwinden des Lösungsmittelgeruchs getrocknet. Für eine Reihe durchgeprüfter α-Ketosäuren (Brenztrauben-, Dimethylbrenztrauben-, Cinnamoylameisen-, α-Ketoglutar- und Oxalessigsäure) werden die Werte für R_F mit beiden Lösungsmitteln mitgeteilt. R. Klockmann.

Eine kritische Studie über die Analyse von Mischungen organischer Säuren durch Extraktion veröffentlichen R. K. Tsai und Ying Fu[2]. Es werden fundamentale mathematische Gleichungen abgeleitet, denen die Ausschüttelung wäßriger Lösungen durch organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel (bzw. in umgekehrter Richtung) folgt. Von besonderer Bedeutung sind in diesen die Dissoziations- und Assoziationseffekte der einzelnen Säuren und natürlich die Volumverhältnisse von Lösung zu Extraktionsmittel. Zwei Gleichungen von komplizierterer Natur (deren Wiedergabe und Erläuterung den Rahmen dieses Referates überschreiten würden) gestatten eine vorausschauende Beurteilung der Brauchbarkeit bzw. Unbrauchbarkeit bestimmter Lösungsmittel zur selektiven Trennung auf Grund ihrer Extraktionskonstanten. (Mit ihrer Hilfe läßt sich bemerkenswerterweise auch zeigen, daß die „Rückextraktion" einer organischen Ausschüttelungsschicht mit Wasser grundsätzlich nützlicher ist als der *wiederholte* Auszug der wäßrigen Urlösung mit organischen Lösungsmitteln.) Für binäre und ternäre Säuregemische werden Vorschriften unter Verwendung des in mehrfacher Hinsicht günstigen Isopropyläthers bzw. von Isoamylalkohol als Extraktionsmittel angegeben. An die extraktive Trennung schließt sich im Gang der Analyse die eigentliche Bestimmung der Säuren durch Titration an. Belegzahlen lassen für die binären Gemische Essigsäure-Propionsäure, Propionsäure-Buttersäure und Essigsäure-Buttersäure

[1] Naturwissenschaften **36**, 219 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 818 (1949).

Genauigkeiten auf innerhalb 1% erkennen. Selbst 3 und 4 gleichzeitige Bestandteile (Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure) lassen sich nach einigen Beispielen mit recht befriedigender Genauigkeit ermitteln, wie aus den folgenden (auszugsweisen) Zahlen zu ersehen ist:

	Ameisen-	Essig-	Propion-	Butter-	Ameisen-	Essig-	Propion-	Butter-
	% gegeben				% gefunden			
Gemisch a	30	50	10	10	30	50	11	9
Gemisch b	50	30	15	5	50	29	16	5

Bezüglich näherer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Klockmann.

Die Bestimmung der Carboxylgruppe in aromatischen Säuren kann nach M. H. Hubacher[1] durch Erhitzen mit Chinolin in Gegenwart eines Katalysators erfolgen. Die Carboxylgruppe wird dabei als CO_2 abgespalten, das man volumetrisch oder durch Wägung bestimmen kann. Basisches Kupfercarbonat erwies sich als der wirksamste Katalysator; in Fällen, wo es versagt, kann Silbercarbonat benutzt werden. Man erhitzt die zu untersuchende Säure (0,005—0,02 Mole) in einem 30 ml fassenden Zersetzungskolben (Abbildung der Apparatur im Original) mit 5—20 ml Chinolin auf etwa 180°, fügt den Katalysator zu und fängt das Kohlendioxyd in einem kalibrierten Rohr über Quecksilber auf oder absorbiert es in einem gewogenen Ascaritrohr. Bei gewissen Säuren, die schon mit Chinolin allein langsam decarboxyliert werden, erhitzt man zunächst nur auf 120°, versetzt dann mit dem Katalysator und steigert die Temperatur bis zur raschen Reaktion (z. B. 230°).

Die Genauigkeit der Methode ist nicht allzu groß, dennoch hat sie einen gewissen Wert für die organische Analyse, z. B. für die Bestimmung sehr schwacher Säuren, die man mit Lauge nicht mehr titrieren kann, oder für Säuren, die außer der Carboxylgruppe andere saure Gruppen enthalten und bei denen die Carboxylgruppe allein aus diesem Grunde acidimetrisch nicht erfaßt werden kann. U. Feldmann.

Über die polarographische Untersuchung von Cyclo-Octatetraen berichtet R. M. Elofson[2]. Ein Gemisch von 50 ml Äthanol, 50 ml 0,1 m Tetramethylammoniumhydroxyd, 5 ml gesättigter Natriumsulfitlösung und 5 ml einer alkoholischen Lösung von Cyclo-Octatetraen zeigt bei der polarographischen Analyse die Ausbildung einer definierten, reproduzierbaren Stromstufe von dem Halbwellenpotential — 1,51 Volt. Dieses ist praktisch unabhängig von dem Anion (OH', Br' oder J'), an das das Kation $[(CH_3)_4N]^+$ gebunden ist und vollständig unabhängig vom p_H-Wert der Lösung im untersuchten p_H-Bereich von 4—13. Die Stufenhöhe ist proportional der Konzentration des Cyclo-Octatetraens zwischen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 945 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 917 (1949).

$4{,}5 \times 10^{-6}$ m und 2×10^{-3} m, den praktischen Grenzen des Polarographen. Somit kann es auf polarographischem Wege mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden, zumal andere Kohlenwasserstoffe hierbei nicht stören. Bei der Reduktion nimmt das Cyclo-Octatetraen 2 Elektronen unter Bildung eines Anions auf. Das polarographische Verhalten deutet in Übereinstimmung mit anderen Eigenschaften auf den nicht aromatischen Charakter des Cyclo-Octatetraens und auf das Vorhandensein stark polarisierter oder polarisierbarer Doppelbindungen oder konjugierter Doppelbindungen im Molekül. R. Lang.

Zur Bestimmung von glucosidischem Methoxyl schlagen C. L. Hoffpauir und R. E. Reeves[1] das folgende Prinzip vor: Die betreffenden Glucoside werden durch 72%ige Schwefelsäure hydrolysiert, das Methanol wird durch Destillation abgetrennt, zu Formaldehyd oxydiert und mittels eines modifizierten, besonders empfindlichen Fuchsin-Schwefligsäure-Reagenses colorimetrisch bestimmt. Das Verfahren erfaßt jedoch *nicht* das Gesamt-Methoxyl, etwa hochmethylierter Kohlenhydrate, wie die Zeisel-Methode, sondern ausdrücklich *nur die kleinen Mengen säurelabilen Methoxyls*, wie sie z. B. in der einer Methanolyse entstammenden Cellulose vorliegen. Da jedoch esterartig gebundene Methoxylgruppen zu einem kleinen, überdies wechselnden Teil miterfaßt werden, erwies es sich als notwendig, neben der Grundmethode ein zweites modifiziertes Verfahren bei Gegenwart solchen Ester-Methoxyls aufzustellen.

Arbeitsweise. a) Bei *Abwesenheit esterartig gebundener Methoxylgruppen*: Die 0,3—2,0 mg Methoxyl enthaltende Einwaage wird in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 5 ml 72%iger Schwefelsäure versetzt und unter Hinzufügen von 3 Glasperlen zunächst bis zur völligen Lösung, alsdann über Nacht bei 27° stehen gelassen. Nach Zusatz von 55 ml destilliertem Wasser werden wenigstens 36 ml in einen 50 ml-Meßkolben abdestilliert, und das Destillat wird nach dem Nachspülen des Kühlers zur Marke aufgefüllt. 10 ml davon werden im 25 ml-Kolben mit 1 ml Kaliumpermanganatlösung (3,0 g + 15 ml Phosphorsäure (85%) + 85 ml Wasser) versetzt. Nach genau 10 min wird der Permanganatüberschuß durch Schütteln mit 1,5 ml Oxalsäurelösung (5,0 g in 100 ml 18 n Schwefelsäure) zerstört; dann werden 2 ml Aceton und 10 ml Schiffsches Reagens (siehe unten) hinzugefügt, die Flüssigkeit zur Marke aufgefüllt und gut gemischt. Die Messung der Lichtdurchlässigkeit erfolgt nach 3—3,5 Std mittels eines photoelektrischen Colorimeters und eines Lichtfilters mit der maximalen Durchlässigkeit bei etwa 580 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen sinngemäß angesetzte Methanol-Eichlösungen. (Herstellung der Schiffschen Reagenslösung: 0,5 g Fuchsin (Rosanilinhydrochlorid) werden in 500 ml Wasser gelöst, mit 5,15 g Natriumbisulfit 15 min stehen gelassen, dann mit 17 ml 6 n Salzsäure versetzt und vor Gebrauch abermals mindestens 3 Std stehen gelassen. Das Reagens sollte praktisch farblos sein. Notfalls ist zu versuchen, die rötliche Restfärbung durch Filtrieren über 1 g Adsorptionskohle zu beseitigen.) — b) Bei *Gegenwart von Ester-Methoxyl* werden statt einer einzigen 8 oder mehr Einwaagen mit 72%iger Schwefelsäure, genau wie unter a beschrieben, behandelt. Die Lösungen werden auf konstant 27° gehalten, jedoch Stück für Stück nach abgestuften Zeiträumen zwischen 24 und 240 Std verdünnt

[1] Analytic. Chemistry. **21**, 815 (1949).

und destilliert. Nach dem Abdestillieren des freigemachten Methanols werden alle Methanolmengen wiederum genau nach Vorschrift (a) weiterbehandelt. Die einzelnen Mengen werden als Funktion der Zeit aufgetragen und der geradlinige (zeitlich spätere, vorwiegend zwischen 48 und 240 Std gelegene) Teil der Kurve graphisch oder nach der Methode der kleinsten Quadrate auf die Zeit 0 extrapoliert. Belegwerte an „methanolysierter" Cellulose im Vergleich mit der ZEISEL-Methode zeigen vorzügliche Übereinstimmung, geeignete Fälle ebenso im Vergleich mit der Theorie. Weitere Beispiele werden erörtert. R. KLOCKMANN.

Für die Bestimmung von m-Dinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und Tetranitromethan nebeneinander kann nach K. CRUSE und R. HAUL[1] das polarographische Verfahren dienen. Alle drei Verbindungen liefern polarographisch verwertbare Stufen, jedoch sind die Reduktionspotentiale stark vom p_H-Wert abhängig. Aus den im folgenden tabellierten Werten ist zu ersehen, daß im höheren p_H-Bereich die 2. und 3. Stufe

p_H	m-Dinitrobenzol (I)		1,3,5-Trinitrobenzol (II)			Tetranitromethan (III)
	1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	
1	— 95	—	— 98	—	—	— 159
6	— 319	— 469	— 261	— 361	— 475	—
12	— 440	— 610	— 315	— 440	— 609	— 409
13,2	— 415	— 575	— 307	— 407	— 577	— 423

(Potential in mVolt gegen n Kalomel-Elektrode)

des Trinitrobenzols (II) mit denen der Dinitroverbindung (I) übereinstimmen, daß sich mithin lediglich eine weitere (und zwar leichter reduzierbare) Stufe vorlagert. Für analytische Zwecke ist die Einhaltung eines p_H-Wertes von 12 am günstigsten. Bei diesem p_H-Wert ändert sich die Höhe aller Reduktionsstufen streng proportional mit der Konzentration an I und II; die Konzentrationsabhängigkeit der Reduktionspotentiale ist dabei so geringfügig, daß sie für analytische Zwecke vernachlässigt werden kann. Günstiger Konzentrationsbereich: 0,5 bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; Grundlösung: 100 ml n Natronlauge + 500 ml 2 n Ammoniumchloridlösung + 20 ml 5%ige Gelatinelösung + 280 ml Wasser. 90 ml der Grundlösung werden jeweils mit 10 ml methylalkoholischer Lösung der Probe versetzt. Gemische von I und II lassen sich in der Weise bestimmen, daß man aus der 1. Stufe den Gehalt an II, aus den anderen Stufen die Summe von I und II ermittelt. — Auch für Tetranitromethan (III) ist Messung bei p_H 12 empfehlenswert, wo gleichfalls ein besonders gut auswertbares, streng konzentrationsrichtiges Maximum bei — 409 auftritt[2]. Da diese Stufe mit denen von I und II koinzidiert, wird III nicht in Mischung, sondern nach quantitativem Abdestillieren (im Vakuum nach Zugabe von Methanol) gesondert polarographiert. Grundlösung für III wie oben, jedoch unter Verdopplung des

[1] Z. Elektrochem. **53**, 115 (1949).

[2] Das Potential und damit das analytische Resultat sind für III leicht lichtempfindlich (10% je 12 Std Tageslichtbeleuchtung), so daß sich entsprechend rasche bzw. lichtgeschützte Arbeitsweise empfiehlt.

Gelatinegehaltes. Die Fehlerbreite aller Bestimmungen hält sich innerhalb $\pm$ 1%. Bezüglich der theoretischen Deutung der Befunde ist anhangsweise kurz auf neuere Forschungen von J. Pearson[1] verwiesen.

R. Klockmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker.

Der Nachweis und die annähernde Bestimmung des Olivenöles auf Grund seines Squalengehaltes nach H. Hadorn und R. Jungkunz[2] beruhen auf der Tatsache, daß Olivenöl sich gegenüber anderen pflanzlichen Ölen und Fetten durch einen hohen Squalengehalt auszeichnet. So enthält Olivenöl 230—400 mg%, während in anderen Ölen nur Spuren bis 155 mg% vorkommen. Eine von J. Grossfeld und H. Timm[3] angegebene Methode zur Ermittlung des Rohsqualengehaltes in Ölen bedient sich der Jodzahl des Unverseifbaren, läßt aber keine Unterscheidung von den anderen, mitunter in erheblicher Menge mit vorkommenden ungesättigten Verbindungen zu, die sie gleichzeitig miterfaßt. Nach Hadorn und Jungkunz gelingt durch chromatographische Adsorption an Al_2O_3 die Trennung des Squalens von anderen unverseifbaren Bestandteilen. Es wird im einzelnen folgendermaßen vorgegangen:

20 g Olivenöl (bei anderen Ölen 40—100 g je nach Squalengehalt, wobei sich die Reagenzienmenge entsprechend erhöht) werden mit 6 g Kaliumhydroxyd in 80 ml (96%igem) Alkohol 1 Std verseift. Die Seifenlösung wird noch warm in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 200 ml Petroläther nachgespült. Die zuerst entstehende homogene Lösung trennt sich nach Zugabe von 80 ml Wasser in 2 Schichten. Nach 2stündigem Stehen wird die klare Seifenlösung abgetrennt. Der nach Abdampfen des Petroläthers verbleibende unverseifbare Rückstand wird nochmal verseift, da kleine Mengen an Verseifbarem die chromatographische Trennung stören, dieses Mal mit 20 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge 20—30 min lang. Danach spült man mit 100 ml Petroläther in einen Scheidetrichter und fügt 20 ml Wasser hinzu. Nach Klarwerden der Seifenlösung erfolgt die Abtrennung. Die Petrolätherschicht wird mit 50%igem Alkohol alkalifrei gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Petroläther wird aus einem gewogenen Kölbchen abgedampft. Der Rückstand enthält geringe Mengen an Sterinen neben den petrolätherlöslichen Bestandteilen des Ausgangsmaterials. Das für die Chromatographie vorgesehene Glasrohr von 13 mm lichter Weite und 40 mm Länge wird mit 10 g aktiviertem Al_2O_3 beschickt (Aktivierung: Waschen des Al_2O_3 mit verdünnter Salpetersäure, Absaugen, Trocknen, Glühen, im Exsiccator Abkühlen, Anfeuchten des hygroskopischen Präparates mit Benzol). Unter schwachem Saugen wird die Säule mit Benzol getränkt, dann das in 5—10 ml Benzol gelöste Unverseifbare aufgegossen und mit 50—60 ml Benzol nachgewaschen. Die im UV-

[1] Trans. Faraday Soc. **44**, 683 (1948).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 61 (1949).

[3] Z. Unters. Lebensm. **77**, 249 (1939); vgl. diese Z. **124**, 63 (1942).

Licht weiß fluorescierende unterste Schicht darf nicht bis zum unteren Ende der Säule reichen. Das die Kohlenwasserstoffe enthaltende Filtrat muß farblos sein. Der Durchlauf wird in einem Jodzahlkolben zur Trockne eingedampft, der Rückstand gewogen. Dieser wird zweckmäßig zur Bestimmung des Halogenverbrauchs in 2 Teile geteilt. Die Menge an Jodmonobromidlösung nach Hanuš (20,7 g JBr in 1 l Eisessig) richtet sich nach der Rückstandsmenge (1 mg Substanz — 0,3 ml Reagens). Die so berechneten ml-Lösungen läßt man zu den in 5 ml Chloroform gelösten Kohlenwasserstoffen fließen. Nach Verschließen bleibt der Kolben 15 min im Dunkeln stehen. Nach Zugabe von 5 ml 10%iger KJ-Lösung und 50 ml Wasser wird der Jodüberschuß zurücktitriert. Der Titer der Hanuš-Lösung wird im Blindversuch ermittelt. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 3,42 mg Squalen. Als Squalenzahl (SqZ) wird die Menge Squalen in mg verstanden, die nach obiger Vorschrift in 100 g Öl gefunden wird. Unter Zugrundelegung einer durchschnittlichen Squalenzahl von 275 für Olivenöl, von 20 für Öle und 10 für Fette errechnet sich

$$\% \text{ Olivenöl in Speiseöl} = \frac{\text{SqZ} - 20}{275 - 20} \cdot 100 = \frac{\text{SqZ} - 20}{2{,}55}$$

$$\% \text{ Olivenöl in Speisefett} = \frac{\text{SqZ} - 10}{275 - 10} \cdot 100 = \frac{\text{SqZ} - 10}{2{,}65}$$

Die Squalenzahlen selbst sind gut reproduzierbar, die Genauigkeit des berechneten Gehaltes an Olivenöl ist durch die um den Mittelwert erheblich schwankenden Squalenmengen eingeschränkt. L. Acker.

Die Bestimmung geringer Mengen Mineralöl in Speiseöl läßt sich nach H. Hadorn und R. Jungkunz[1] mit der gleichen Arbeitsvorschrift, wie sie die Verfasser zur Bestimmung der Squalenzahl angegeben haben (siehe vorstehendes Referat), durchführen. Einen Hinweis auf Mineralölzusatz gibt schon die Menge des sterinarmen Unverseifbaren, das in einer Einwaage von 25—50 g bestimmt wird und normalerweise nicht über 1% beträgt. Man ermittelt dann die Kohlenwasserstoffe (KW) nach Adsorption der sauerstoffhaltigen, unverseifbaren Bestandteile an Al_2O_3. Werte über 200 mg% an KW sprechen für einen Zusatz an Mineralöl. In diesem Rückstand wird nach der Methode der Verfasser die Squalenzahl bestimmt. Die Differenz: Gesamtkohlenwasserstoffe — Squalenzahl (= gesätt. KW) liegt bei den meisten Speiseölen unter 50 mg%. Nur Olivenöl, Traubenkernöl und Weizenkeimlingsöl weisen höhere Zahlen (bis 150 mg%) auf. Mineralölzusätze von 0,1% an sollen sich schon mit Sicherheit nachweisen lassen. L. Acker.

Zur Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren hat E. Helberg[2] das Titrationsverfahren von R. Strohecker, R. Vaubel und O. Heuser[3] herangezogen. Bei diesem wird aus 5 g einer auf bestimmte Korngröße gebrachten Teigware mit Hilfe von 0,1 ml alkoholischer Sulfosalicyl-

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 96 (1949).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 125 (1949).

[3] Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 248 (1938); vgl. diese Z. **118**, 188 (1939/40).

säurelösung ein Auszug hergestellt, der nach Zusatz einer Spur Fuchsin mit 0,1 n Natronlauge bis zum Auftreten einer schwachen Opalescenz oder Trübung titriert wird. Aus den Titrationswerten läßt sich der Eigehalt nach Erfahrungswerten berechnen, deren Zuverlässigkeit Helberg durch gleichzeitige Bestimmung des Eigehaltes aus der Lecithinphosphorsäure bestätigen konnte. Während jedoch die genannten Autoren damals annahmen, daß die Trübung durch Ausscheidung von alkoholischen Eiweißstoffen nach Erreichen des isoelektrischen Punktes bedingt sei, konnte Helberg zeigen, daß für das Auftreten der Trübung ätherlösliche, ölige Substanzen von Lipoidcharakter verantwortlich zu machen sind. Die Abscheidung dieser Stoffe ist nicht von einem bestimmten p_H-Wert, sondern von einem bestimmten Alkoholwasserverhältnis abhängig, so daß die Opalescenz auch durch Titration mit Wasser erreicht werden kann. Der Auszug kann dann auch mit reinem Alkohol ohne Sulfosalicylsäurezusatz hergestellt sein. Demnach gestaltet sich nach Helberg die Schnellbestimmung besonders einfach:

5,00 g der gemahlenen und durch ein Sieb der Maschenweite 0,22 mm passierten Teigware werden in einem verschließbaren Erlenmeyer von 100 ml Inhalt 30 min. lang mit 50 ml 96%igem (auch mit Benzol vergälltem) Äthylalkohol unter öfterem Umschütteln bei 18—22° behandelt. Man filtriert in ein Meßkölbchen von 50 ml Inhalt, spült den Rückstand zweimal mit je 2,5 ml Alkohol nach und füllt, falls noch nötig, mit Alkohol bis zur Marke auf. Zu diesem alkoholischen Auszug läßt man in einem Erlenmeyerkolben aus einer 10 ml-Präzisionsbürette solange destilliertes Wasser zufließen, bis Trübung (Eierteigware) oder Opalescenz (Wasserteigware) eintritt. Die Anzahl der dazu benötigten ml Wasser wird als Titrationszahl bezeichnet. Sie ist von der Temperatur, bei der titriert wird, abhängig. Für 20° ergeben sich folgende Richtwerte:

Eier pro kg Grieß oder Dunst	0	1	2	3	4
Titrationszahl	6,3	4,7	3,5	2,8	2,2
Extraktzahl	40	53	90	120	158

Der aus dem austitrierten Extrakt nach Abdampfen des Alkohol-Wassergemischs verbleibende Rückstand, ausgedrückt in mg pro 5 g Teigware, wird als Extraktzahl bezeichnet und gibt ebenfalls wertvolle Anhaltspunkte bei der Ermittlung des Eigehaltes in Teigwaren. L. Acker.

Bei der Bestimmung von wenig Fett neben viel Zucker verfährt F. Th. van Voorst[1] folgendermaßen:

50 g der Probe werden in etwa 150 ml Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Die mit 5 ml 2 n Zinkacetatlösung (3% Essigsäure enthaltend) und 5 ml n Kaliumferrocyanidlösung erhaltene Fällung wird filtriert. Nach genügendem Auswaschen wird das nasse Filter in 100 ml 8 n Salzsäure 15 min gekocht. Danach filtriert man, wäscht säurefrei, trocknet das Filter bei 100—105° und extrahiert dann mit Petroläther. Das so erhaltene Fett soll von heller Farbe und für weitere Bestimmungen wie Buttersäurezahl usw. gut geeignet sein. L. Acker.

[1] Chem. Weekblad **45**, 295 (1949).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Haas. Ursula Feldmann. R. Lang. A. Trofimow.

Bei der Bestimmung der Cellulose durch Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure und Titration der entstehenden Glucose mit Fehling-Soxhlet-Lösung muß nach E. Druce und J. S. Willcox[1] berücksichtigt werden, daß keine quantitative Überführung des Polysaccharids in das Monosaccharid stattfindet. Einige mitgeteilte Werte deuten darauf hin, daß vor allem durch nachträgliche Zerstörung der gelösten Zucker Verluste eintreten. An Stelle des theoretischen Umrechnungsfaktors von Glucose auf Cellulose von 0,90 wird für das beschriebene Verfahren ein Faktor von 0,99 vorgeschlagen, der diese Verluste berücksichtigt. Er ist durch einige Messungen an Baumwolle und Filtrierpapier belegt.

H. Haas.

Für die Bestimmung von Pottasche in Düngemitteln gibt C. H. Perrin[2] eine Vereinfachung der offiziellen A.O.A.C.-Methode an. Die organische Substanz wird naß verbrannt, das Kalium kommt als Chloroplatinat zur Wägung.

Man bringt 2,5 g der zu untersuchenden Substanz in einen 250 ml-Meßkolben und fügt 125 ml Wasser und 50 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung hinzu. Dann versetzt man, um Schäumen zu verhindern, mit 1 ml einer 2%igen Lösung von technischem Diglykolstearat in gleichen Teilen Benzol und Äthanol, kocht 30 min und gibt einen leichten Überschuß an Ammoniumhydroxydlösung zu. Nach dem Abkühlen wird auf 250 ml aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert.

50 ml des Filtrates (oder, wenn die Probe mehr als 20% K_2O enthält, 25 ml und 25 ml Wasser) werden in einen 500 ml-Kjeldahl-Kolben gegeben. Man fügt 10 ml Salpetersäure und ein Körnchen Kieselsäure (das man vorher mit einem vorbereiteten Gooch- oder Filtertiegel genau gewogen hat) zu. Man kocht 2 min, gibt dann 10 ml Salzsäure zu, kocht weiter, bis das Volumen auf etwa 25 ml eingeengt ist und fügt dann noch 5 ml Salzsäure und einen Überschuß an etwa 10%iger H_2PtCl_6-Lösung hinzu. Hierauf wird unter gelegentlichem Umschütteln auf 10 bis 15 ml eingeengt, wieder mit 5 ml Salzsäure versetzt und vorsichtig unter häufigem Schütteln auf 3—5 ml (je nach Niederschlagsmenge) eingedampft. Nach dem Abkühlen gibt man 25 ml 95%igen Alkohol so zu, daß der Kolbenhals gespült wird. Man kühlt nochmals, schüttelt um, läßt wenigstens 5 min stehen, dekantiert dann in den gewogenen Filtertiegel und überspült den Niederschlag samt dem Kieselsäurekörnchen schließlich mit Alkohol in den Tiegel. Man trocknet bei 130° zur Gewichtskonstanz (5—7 min genügen meist) und wägt als K_2PtCl_6.

Das Verfahren gibt auch in Proben, die viel Sulfat, Phosphat, Ammonium-, Magnesium-Ion oder Eiweißstoffe enthalten, genaue Resultate.

U. Feldmann.

[1] Analyst (London) **74**, 366 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 984 (1949).

Zur Ermittlung des biochemischen Sauerstoffbedarfes von häuslichen oder industriellen Abwässern auf chemischem Wege eignet sich nach Versuchen von W. A. Moore, R. C. Kroner und C. C. Ruchhoft[1] das Oxydationsverfahren mit Dichromat. Man verfährt wie folgt:

In einem 300 ml fassenden Rundkolben, der mittels Glasschliff an einen Rückflußkühler angeschlossen werden kann, verdünnt man eine geeignete Menge der Probe mit Wasser auf 50 ml, fügt 25 ml 0,25 n Kaliumdichromatlösung und 75 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt 2 Std unter Rückflußkühlung. Dann kühlt man ab, überspült die Lösung in einen Erlenmeyerkolben und titriert den Dichromatüberschuß mit 0,25 n Eisen(II)-sulfatlösung bei Gebrauch von Ferroïn als Indicator zurück. In analoger Weise setzt man eine Blindprobe an mit 50 ml Wasser an Stelle der zu oxydierenden Substanz. Der Blindverbrauch an Dichromat ist in Rechnung zu stellen.

Das Verfahren wurde an 32 verschiedenen organischen Substanzen erprobt. Kohlenwasserstoffe und Essigsäure werden kaum angegriffen. Aliphatische Säuren mit verzweigter Kette werden leichter oxydiert als solche mit unverzweigter Kette. Äthanol wird zu Essigsäure, Isopropanol, Zucker und Cellulose werden zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. Von den Aminosäuren geben Glycin, Tyrosin und Glutaminsäure CO_2, H_2O und NH_3, Alanin dagegen gibt CH_3COOH, H_2O und NH_3. Derivate des Phenols werden leicht weitgehend oxydiert. Chloride werden quantitativ oxydiert. Die angeführten Oxydationen gelten für die H_2SO_4-Konz. von 50 Vol%. Bei geringerer Säurekonzentration können Abweichungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht eintreten. Die erhaltenen Resultate sind reproduzierbar. Die Methode kann also innerhalb gewisser Grenzen zur Beurteilung der Abwässer herangezogen werden. R. Lang.

Eine Schnellmethode der Bestimmung verbrennlichen Schwefels in Kohle, Anthrazit und Koks empfehlen M. M. Lifšic und O. A. Minenko[2]. Bei der Bestimmung des Schwefels nach der Standardmethode, die auf der Verbrennung der Kohle im Luftstrom und anschließender jodometrischer Bestimmung des SO_2 in den Verbrennungsprodukten beruht. wurden große Unterschiede zwischen den erhaltenen Resultaten und den nach der sogenannten Backmethode gewonnenen Daten festgestellt. Diese Diskrepanz der Ergebnisse kann verschiedene Ursachen haben, nämlich: mechanisches Mitreißen von Schwefelverbindungen aus der Verbrennungszone, unvollständige Verbrennung der flüchtigen Schwefelverbindungen, teilweise Überführung des Schwefels in Sulfate und schließlich Bildung von SO_3 neben SO_2. Es wird deshalb empfohlen, die Verbrennung der Kohle in einem Porzellanschiffchen in einem 1 m langen Verbrennungsrohr durchzuführen. Beim Arbeiten mit 0,5—0,6 m langen Rohren wurden bei Kohlen mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu niedrige Werte erhalten. Bei der Bestimmung ist es wesentlich, daß der Verbrennungsraum genügend groß ist. Da die Verbrennung in O_2-Atmosphäre durchgeführt wird, ist die Annahme einer

[1] Analytic. Chemistry. **21**, 953 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab. **8**, 1000 (1949) (Russisch).

SO_3-Bildung berechtigt. Der hierdurch bedingte Fehler wird durch acidimetrische Titration ausgeschaltet Das Absorptionsgefäß für die Verbrennungsgase enthält Wasser und 0,5 ml 3%ige H_2O_2-Lösung. Die gebildete Schwefelsäure wird während der Verbrennung mit 0,01 n NaOH-Lösung titriert. Nach beendeter Verbrennung wird zu der Lösung Alkali in kleinem Überschuß zugegeben und 5 min gekocht, um den H_2O_2-Rest zu zerstören. Der Kolbeninhalt wird nun mit 2 Tropfen Methylorange versetzt und 0,01 n Säure bis zur Rosafärbung zugegeben. Die Säure wird mit 0,01 n Lauge bis zur Gelbfärbung zurücktitriert. Die Verbrennungsdauer beträgt 10 min. A. Trofimow.

Eine Schnellmethode der Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koks, die A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[1] empfehlen, beruht auf der Überführung sämtlicher Formen des Schwefels in Schwefelwasserstoff, welcher anschließend jodometrisch ermittelt wird.

0,2 g fein zerkleinerte Kohle oder Koks werden mit 1 g metallischen Calciumspänen und 3—4 g bei 60° getrockneter Oxalsäure vermischt. Das Gemisch wird in ein Porzellanschiffchen übergeführt, das Ganze in ein Porzellanrohr gebracht und im elektrischen Ofen in CO_2-Atmosphäre auf 750—800° erhitzt. Das eine Rohrende wird mit der CO_2-Quelle, das andere Ende mit einer Adsorptionsvorrichtung für H_2S verbunden. Das Adsorptionssystem besteht aus einem 300 ml-Kolben, gefüllt mit schwacher Salzsäurelösung und zwei konischen 250 ml-Kolben, gefüllt mit 50 ml einer Lösung, welche 2,5 g Cadmiumacetat und 10 g Zinkacetat in 1000 ml 15%iger Essigsäure enthält. Man leitet 10 min lang CO_2 durch die Apparatur, um den gesamten Schwefelwasserstoff in die Adsorptionsgefäße überzutreiben, wo er unter Bildung von Cadmium- und Zinksulfid abgeschieden wird. Man gießt den Inhalt der beiden Absorptionskolben zusammen, gibt 50 ml 0,01 n Jodlösung zu und säuert mit 20—25 ml 2 n Salzsäure an. Nach einigen Minuten wird der Jodüberschuß zurücktitriert. Die vorgeschlagene Methode gibt genaue Resultate. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff verläuft in Gegenwart von metallischem Calcium gleichmäßig und ruhig. A. Trofimow.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Calciumcyanamid wird von L. G. Urusovskaja und T. M. Širjaeva[2] an Stelle der üblichen Kjeldahl-Methode vorgeschlagen, die 3—4 Std dauert. Der Destillationskolben der neuen Halbmikroapparatur hat an seiner unteren kugelförmigen Erweiterung einen Durchmesser von 5 bis 6 cm, die obere Erweiterung im Kolbenhals hat einen Durchmesser von 4—5 cm. Die Oxydationsdauer beträgt 10—15 min.

0,1 g Calciumcyanamid werden in einen 30 ml Kjeldahlkolben gebracht. Nach Zugabe von 0,5 g wasserfreiem K_2SO_4, 0,01 g Selen und 3 ml konzentrierter H_2SO_4 wird der Inhalt 15 min erwärmt, nach Abkühlen gibt man 5—6 ml Wasser zu. Die Flüssigkeit wird in den oben angeführten Destillationskolben übergeführt, und das Ammoniak wird nach Zugabe von 20 ml 30%iger NaOH-Lösung mit Wasserdampf in 15—20 min übergetrieben. Das Absorptionsgefäß enthält 20 ml 0,1 n H_2SO_4-Lösung, welche nach Beendigung der Destillation mit 0,1 n NaOH-Lösung zurücktitriert wird.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) 8, 1002 (1949) (Russisch).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) 8, 1005 (1949) (Russisch).

Die Methode gibt mit der üblichen KJELDAHL-Methode gut übereinstimmende Ergebnisse. Das Verfahren eignet sich auch für die Analyse von Carbid, das Beimengungen von Calciumcyanamid enthält.

A. TROFIMOW.

Eine Methode zur Bestimmung der potentiellen und faktischen Harze in Absorptionsölen für die Waschung von Rohbenzol wird von G. V. KOPELEVIČ und M. JA. FINKEL[1] angegeben. Die Harzbildung in den Absorptionsölen ist zurückzuführen auf die Thermopolymerisation der im Öl enthaltenen ungesättigten Verbindungen vom Typ Styrol, Cumaron und Inden. Die Beständigkeit der Öle wird durch den Gehalt dieser ungesättigten Verbindungen gekennzeichnet.

Für die Bestimmung der faktischen Harze wird 1 g Öl in 50 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter Einleiten von Luft eingedampft, der harzige Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen. Für die Bestimmung der potentiellen Harze werden 2 g Öl in 100 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird 3 Std unter Durchleiten von Sauerstoff (3 l/Std) gekocht. Danach werden 50% der Lösung abdestilliert, der Rest wird eingedampft und wie oben weiter behandelt. Die Differenz zwischen der 2. und 1. Bestimmung gibt den Gehalt der potentiellen Harze.

Aus den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß mit steigendem Molekulargewicht von 148,7—172,9 und steigender Viscosität der Öle um 1,29—2,8° ENGLER bei 20°, der Gehalt an faktischen Harzen von 2,5 auf 24% zunimmt.

A. TROFIMOW.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. MEYER-WILDHAGEN. E. BAERTICH. K. HINSBERG.

Die Bestimmung von Natrium und Kalium in Blutserum und Urin mit Hilfe des Flammenphotometers wird von A. F. WILLEBRANDS[2] untersucht. Bei der Bestimmung wird ein Flammenphotometer verwendet mit 2 gegenüberliegenden Durchbrüchen im Schornstein in der Höhe der Flamme. Durch diese Durchbrüche wird das Licht über je eine Sammellinse auf je eine Photozelle geleitet, wobei mit Hilfe der einen Zelle der Natriumgehalt und mit der anderen der Kaliumgehalt ermittelt wird. Der Brenner besteht aus Pyrexglas mit einem aus 2 konzentrischen Platinrohren gebildeten Aufsatz. Die Flamme wird aus Butangas mit 20 mm Wassersäule und Luft von 70 cm Hg-Säule erzeugt. Urin und Serum, je 1 : 100 oder selbst 1 : 25 mit Wasser verdünnt, zerstäuben so schnell wie reines Wasser; die Viscosität der Ausgangsstoffe hat also keinen Einfluß auf das Zerstäuben. Für die Bestimmung des Na wird eine Magatron-Selenphotozelle und ein Millivoltmeter mit einer Empfindlichkeit von 6×10^{-9} Amp./mm/m verwendet. Vor die Zelle für

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 1007 (1949) (Russisch).

[2] Chem. Weekbl. **45**, 344 (1949). Vgl. dazu auch diese Z. **130**, 377 (1950).

Na-Bestimmung wird noch eine 1,5 cm dicke, mit $CuSO_4$-Lösung (25 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ auf 1 l Wasser) beschickte Zelle gesetzt, die rotes Licht absorbiert und die Photozelle vor Erwärmung schützt. In einer Tabelle sind die früher ermittelten Gehalte an Na, K, Ca und Mg in Serum, Gesamtblut, Erythrocyten, Urin und Auswurf zusammengestellt. Aus der Tabelle ergibt sich, daß bei der Na-Bestimmung mit der Selenzelle die K- und Ca-Gehalte nicht stören können. Ferner sind in einer Tabelle die Galvanometerausschläge bei Verwendung verschiedener NaCl-, KCl-, $CaCl_2$- und $MgSO_4$-Standardlösungen zusammengestellt. In 2 Kurvenbildern sind die Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der Konzentration der Na- und K-Standardlösungen wiedergegeben. Die Kurven verlaufen schwach gekrümmt und ergeben eine Reproduzierbarkeit von 0,01 Milliäquiv. Na/l bzw. 0,005 Milliäquiv. K/l. Für die K-Bestimmung wird eine gasgefüllte Caesiumphotozelle (kombiniert mit Rotfilter RG2 Schott u. Gen.) benutzt. Da der innere Widerstand dieser Zelle zu groß ist, kann der Strom nicht unmittelbar gemessen werden. Es muß daher eine Gleichstromverstärkereinrichtung verwendet werden. Die Veränderungen in dem Anodenstrom der Verstärkerröhre (Pentode RV12—P2000) werden gemessen; sie bilden ein Maß für die Stärke des auf die Caesiumzelle fallenden Lichtes.

Bestimmung von Na und K in Urin. Der Urin wird durch ein quantitatives Filter filtriert und so weit verdünnt, daß er nicht mehr als 0—3 Milliäquiv. Na/l bzw. 0—1 Milliäquiv. K/l enthält (etwa 1: 100). Die Gegenwart organischer Substanz beeinflußt die Bestimmung nicht. Die Reproduzierbarkeit ist gut, und die mit dem Photometer ermittelten Werte für Na und K stimmen mit den nach chemischer Methode erhaltenen befriedigend überein. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung beträgt für Na etwa 1,5 Milliäquiv. /l und für K etwa 1 Milliäquiv./l.

Bestimmung von Na in Serum. 1 ml zentrifugiertes Serum wird mit H_2O auf 100 ml verdünnt. Die ermittelten Werte liegen tiefer (etwa 4 Milliäquiv./l) als die auf chemischem Wege ermittelten, was wahrscheinlich auf den Phosphatgehalt des Serums zurückzuführen ist. Genauigkeit: 1—2 Milliäquiv. Na/l.

Bestimmung von K in Serum. 1 ml Serum wird auf 35 ml verdünnt und zerstäubt. Die Werte stimmen mit den nach chemischer Methode erhaltenen gut überein. Genauigkeit: 0,05—0,1 Milliäquiv. K/l. Nach der beschriebenen Methode wurden 35 normale Blutseren im Photometer untersucht. Gefunden wurden Na = 141 $\pm$ 2,5 Milliäquiv./l und K = 4,3 $\pm$ 0,35 Milliäquiv./l.

F. Meyer-Wildhagen.

Das neue Präparat „Antrycid" gegen Trypanosomen kann nach A. Spinks[1] fluorometrisch bestimmt werden. Antrycid ist farblos und zeigt eine blaue Fluorescenz im Ultraviolett, die aber nicht genügend empfindlich ist, um als Grundlage einer Meßmethode verwertet zu werden. Die von einem Mitarbeiter von Spinks ausgearbeitete colorimetrische Methode von d-Tubocurarin-chlorid, wobei die Eosinverbindung dieses Alkaloids mit einer Mischung von Chloroform und Butanol extrahiert wurde, wurde mit gutem Erfolg zur Bestimmung von Antrycid angewandt.

[1] Nature **163**, 954 (1949).

Als Spezialreagenzien werden benötigt: 1. Eine Stammlösung von 500 mg Eosin in 500 ml gesättigter Natrium-Bicarbonatlösung. Diese Stammlösung wird durch viermaliges Durchschütteln mit dem Butanol-Chloroformgemisch gereinigt und mit gesättigter Na-bicarbonatlösung zu $^1/_{25}$ verdünnt. Das Butanol-Chloroformgemisch besteht aus 200 ml redestilliertem Butanol, das zu 1000 ml mit Chloroform verdünnt wird. Als Standard-Antrycidlösung löst man 134,5 mg des Dichlorides ($2\,H_2O$) in Wasser und verdünnt zu 100 ml. Die Bestimmung wird in einem photoelektrischen Fluorometer von COLEMAN vorgenommen. Zur Bestimmung werden 1,2 ml Plasma auf 10 ml mit Wasser verdünnt, mit 15%iger Trichloressigsäure enteiweißt. Nach 10 min wird zentrifugiert, und 10 ml der klaren Flüssigkeit werden in eine Glasstöpselflasche (60 ml) gegeben; man fügt 1 ml n Natronlauge, 2 ml verdünnte Eosinlösung und 12 ml Lösungsgemisch hinzu, schüttelt 3 min, trennt die untere Schicht ab, die durch ein WHATMAN-Filter Nr. 1 in die Fluorometerküvette filtriert wird. In gleicher Weise werden 0, 0,1, 0,3, 0,6, 1,0, 2,0 und 3,0 ml Standard-Antrycid angesetzt und mit den gleichen Mengen an Eosin und Lösungsgemisch versetzt. Als Lichtfilter werden COLEMAN PC 9 (schwach gelb), sowie COLEMAN B1 oder B1S-Ultraviolettfilter benutzt. Mit der Methode lassen sich bis zu 50 μ Antrycid/Liter mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. (Fehler $\pm$ 10%); bei Mengen bis zu 20 μ g/Liter liegt die Genauigkeit bei $\pm$ 25%. Zu Plasma zugesetztes Antrycid wird nicht vollständig wiedergefunden. 20—25% davon werden mit dem Eiweiß zusammen gefällt. E. BAERTICH.

Die Methode der Eiweißbestimmung von PHILLIPS und VAN SLYKE wurde von A. OPPERMANN[1] überprüft. Das Verfahren beruht darauf, daß man mit Hilfe von Kupfersulfatlösung verschiedenen spezifischen Gewichtes das Gewicht des Serums bestimmt und daraus den Eiweißgehalt berechnet. Die Herstellung der Kupfersulfatlösung ist eingehend beschrieben. Zwischen den nach KJELDAHL ermittelten Eiweißwerten und den aus dem spezifischen Gewicht errechneten Werten ergibt sich bei 50 Fällen in 30% eine Streuung $\pm$ 0,1 g%, in 42% ein Fehler von $\pm$ 0,1—0,3%, in 14% ein Fehler von $\pm$ 0,3—0,5% und in 8% ein Fehler von $\pm$ 0,5—1%. In 6% der Fälle war der Fehler größer als 1 g%. Bei geringem Arbeitsaufwand und mit wenig Material und Apparaturen ist also eine Schnellbestimmung des Gesamteiweiß im Serum in der Klinik möglich. K. HINSBERG.

Die colorimetrische Bestimmung des Thymins nach G. HUNTER[2] beruht auf der beständigen Rotfärbung, die beim Kuppeln mit dem Diazoreagens von K. K. KOESSLER und M. T. HANKE[3] in Na_2CO_3-Lösung und darauf folgender Reduktion mit Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumhydroxyd auftritt. D. L. WOODHOUSE[4] überprüfte dieses Verfahren. Er empfiehlt folgende Ausführung: Diazoreagens nach KOESSLER und HANKE. 1) Eine Lösung von 4,5 g Sulfanilsäure in 45 ml konz. Salzsäure wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 2) 25 g Natriumnitrit werden in 500 ml Wasser gelöst. 3) 3 n NaOH-Lösung. Zum Gebrauch mischt man je 1,5 ml der Lösungen 1 und 2 und gibt nach 5 min noch

[1] Klin. Wschr. **1949**, 602.
[2] Biochemic. J. **30**, 745 (1936).
[3] J. of biol. of Chem. **39**, 407 (1919).
[4] Biochemic. J. **44**, 185 (1949).

6 ml Natriumnitrit-Lösung zu und füllt ad 50 ml auf. Das Reagens kann frühestens 20 min nach der Herstellung gebraucht werden und ist 24 Std haltbar. Die Kupplung wird bei 20° im Wasserbad durchgeführt, man verwendet verschlossene Kolben, um Ammoniak fernzuhalten. Die Farbe wird in einem SPEKKER-Colorimeter gemessen. Das BEERsche Gesetz gilt. Die Reaktionszeit muß genau eingehalten werden, ebenso die Temperatur auf $\pm$ 0,5°. Der Ansatz wird in folgender Reihenfolge durchgeführt: 2 ml 2,4%ige Na_2CO_3-Lösung, 2 ml destilliertes Wasser, 2 ml Diazoreagens, 2 ml Thyminlösung mit 12,5—100 γ je ml, 2 ml 3 n Natronlauge und 0,2 ml 20%ige Hydroxylaminchloridlösung. Wenn der Test nach dieser Technik durchgeführt wird, reagieren keine der bekannten Purine oder Pyrimidine. Andere Basen geben eine gelbe Farbe, die bei Verwendung entsprechender Filter nicht stört. Gewisse Aldehyde einschließlich Furfuraldehyd geben eine rosa Farbe, weshalb Vorsicht geboten ist. Hydrolysate von Nucleinsäure müssen deshalb nach der Vorschrift von H. M. HARKINS und T. B. JOHNSON[1] aufgearbeitet werden, die bei 1 mg Substanz brauchbar ist. Die Verfasser schlagen vor, 50 mg Desoxyribonucleinsäure mit 20%iger Salzsäure zu hydrolysieren, zu trocknen, zu verdampfen und dann mit 1,5 ml 25%iger Schwefelsäure 2½ Std auf 175° zu erhitzen. Sulfate und Phosphate werden durch Zusatz von heiß gesättigter Bariumhydroxydlösung bei p_H 9 durch Zentrifugieren entfernt. Die überstehende Flüssigkeit wird auf etwa 10 ml eingedampft, mit Salpetersäure bis p_H 6 angesäuert, und die Purine werden durch Zusatz von 1 ml 5%iger Silbernitratlösung nach Zusatz von wenig Bariumhydroxyd gefällt. Im Filtrat neutralisiert man mit Bariumhydroxyd auf p_H 9 und fällt dadurch die Pyrimidinsalze als flockigen Niederschlag aus. Käufliche Thymonucleinsäure wird sowohl bezüglich Thymingehalt wie auch auf Phosphorgehalt untersucht, woraus sich der Reinheitsgrad berechnen läßt. Aus Kalbsthymus wird die Thymonucleinsäure nach E. HAMMARSTEN[2] hergestellt. Diese Präparate enthalten 7,2% Phosphor, sind also noch etwas verunreinigt. Im Vergleich mit der Diphenylaminreaktion von Z. DISCHE[3] kann geschlossen werden, daß sie 96% Desoxyribonucleinsäure enthalten. K. HINSBERG.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Procain und p-Aminobenzoesäure gelingt nach KUANG S. TING, J. M. COON und A. C. CONWAY[4] durch Kupplung der Diazoverbindung mit N-(1-naphthyl)-Äthylendiamin. Das Procain ist der Ester der p-Aminobenzoesäure mit Diäthylaminäthanol. Eine Trennung der Diazoverbindung gelingt durch die Unlöslichkeit des Natriumsalzes der p-Aminobenzoesäure in Chloroform.

Ausführung: Man pipettiert 0,2 ml Oxalatblut in 3 ml Wasser, setzt nach 3 min 1 ml 15%ige Trichloressigsäure zu, zentrifugiert, versetzt 3 ml Zentrifugat mit

[1] J. Amer. chem. Soc. **51**, 1237 (1929).
[2] Biochem. Z. **144**, 383 (1924).
[3] Mikrochemie **8**, 4 (1930); vgl. diese Z. **101**, 317 (1935).
[4] J. Labor. a. clin. Med. **34**, 822 (1949).

0,2 ml 0,1%iger Natriumnitritlösung und nach 3 min mit 0,2 ml 0,5%iger Ammoniumsulfamatlösung. Nach weiteren 2 min werden 0,2 ml 0,1%ige Lösung von N-(1-naphthyl)-äthylendiaminodihydrochlorid-Lösung zugefügt, und nach 10 min schüttelt man mit 3 ml Chloroform. Nach ½ min setzt man 0,8 ml 12 n Natronlauge zu und schüttelt 2 min heftig. Man entnimmt von der wäßrigen Phase 2 ml zur Bestimmung der p-Aminobenzoesäure und 2 ml der Chloroformphase zur Bestimmung des Procains. Die erste Messung erfolgt bei 500 mμ gegen Wasser, die zweite bei 485 mμ gegen Chloroform. Der Ansatz muß vor Zusatz der Natronlauge mit Chloroform geschüttelt werden, weil sonst die Diazoverbindung des Procains verseift wird und dadurch in Chloroform unlöslich wird. Die molaren Extinktionen für p-Aminobenzoesäure und Procain sind nicht gleich, es muß deshalb für jeden der beiden Stoffe eine besondere Eichkurve angelegt werden. Im Oxalatblut wird Procain bei 25° in 1 Std zu 64% verseift, bei 0,5° nur zu 5% und bei Zusatz von NaF überhaupt nicht. Zusatzversuche zeigen, daß sich die beiden Stoffe auf diese Weise quantitativ nebeneinander bestimmen lassen. Fällt die Ablesung unter 0,05 E, so muß, um den Ablesefehler zu verkleinern, eine gemessene Menge des betreffenden Stoffes zugesetzt werden. Hierdurch steigt die Empfindlichkeit bis auf 2,5 γ. K. Hinsberg.

Für den Trübungstest auf Thymol empfehlen J. de la Huerga und H. Popper[1] ein standardisiertes Reagens, da mit der Tyrosin-Tryptophan-Nachweismethode nach O. Folin und V. Ciocalteu[2] eine stark schwankende Thymolkonzentration (90—117 mg%) in dem Thymoltestreagens nach N. F. Maclagan[3] gefunden wurde. Man stellt von einem gereinigten umkrystallisierten Thymol eine 10%ige alkoholische Stammlösung her und setzt diese Stammlösung entweder zu der Maclaganschen Veronalpufferlösung im Verhältnis 1 : 100 oder man stellt eine größere Menge von Veronalpufferlösung mit Thymolstammlösung 1 : 200 her, die lange haltbar ist, und setzt zu kleineren Mengen dieser Vorratslösung vor Gebrauch noch einmal Thymolstammlösung 1 : 200 zu, so daß dann eine 0,1%ige Thymolkonzentration resultiert. Diese letztere Gebrauchslösung hält etwa 1 Woche. K. Hinsberg.

[1] J. Labor. a. clin. Med. **34**, 877 (1949).
[2] J. biol. Chem. **73**, 627 (1927); vgl. diese Z. **119**, 152 (1940).
[3] Nature **154**, 670 (1944); Brit. J. Exper. Path. **25**, 234 (1944).